

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

**CORROSION BAJO TENSION DE ALAMBRES DE  
ACERO PRETENSADO EN MEDIOS NEUTROS CON  
 $\text{HCO}_3^-$  Y ALCALINOS CON  $\text{SO}_4^{=}$**

MIGUEL ACHA HURTADO

DIRECTORA: DRA. M<sup>a</sup> CRUZ ALONSO ALONSO

MADRID, 1993

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA CONSTRUCCION  
"EDUARDO TORROJA" C.S.I.C.

A mis padres



Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento Ciencias de Materiales dentro del grupo de Corrosión y Protección de armaduras del Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja del C.S.I.C., bajo la dirección de la Dra. Dña. M<sup>a</sup> Cruz Alonso Alonso, a quien deseo expresar mi agradecimiento por su continuo estímulo y apoyo, así como por el tiempo compartido durante el desarrollo del trabajo y las valiosas aportaciones, que han hecho posible la realización de la misma.

Igualmente, deseo expresar mi agradecimiento a la Dra. Dña. M<sup>a</sup> Carmen Andrade Perdrix por haberme acogido en su grupo de trabajo, y por el apoyo y estímulo brindado para iniciar la Tesis Doctoral.

De la misma manera, deseo testimoniar mi agradecimiento al Departamento de Ciencias de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense (Madrid), en especial al Dr. Enrique Otero Huerta por su ayuda, y al Dr. Angel Pardo Gutiérrez del Cid por aceptar su ponencia.

Asimismo, agradezco a los Dres. J.R. Galvele y G. Duffo de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Buenos Aires (Argentina) por las discusiones y críticas al trabajo que tanto me han ayudado en la concepción final del mismo.

Quiero también agradecer a Dña. Esperanza Menéndez Méndez de la sección de Microscopía y a todo el personal de Delineación, Fotografía, Ordenador, Talleres y Reprografía por la aportación brindada en el desarrollo y confección de este trabajo. Igualmente a todos mis compañeros del grupo con los cuales he compartido este tiempo.

Por último, quiero expresar mi agradecimiento al Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja por los medios e instrumentación facilitada a través de la Unidad Estructural de Investigación "Ciencias de la Construcción y sus Materiales" donde se ha desarrollado la investigación de la presente memoria.

## INDICE

RESUMEN .....	1
I. INTRODUCCION .....	4
I.1. El cemento y el hormigón como materiales de Construcción .....	5
I.1.1. Fase acuosa. Composición y evolución.....	5
I.2. Corrosión de las armaduras embebidas en el hormigón: Factores desencadenantes. Morfología del ataque ....	7
I.2.1. Corrosión generalizada.....	8
I.2.1.1. Comportamiento de los iones $\text{HCO}_3^-$ y $\text{CO}_3^{=}$ en la corrosión del acero.....	12
I.2.2. Corrosión localizada.....	13
I.2.2.1. Ataque por picaduras. Mecanismos.....	15
a) Imperfecciones y defectos en la película de óxido pasivante.....	16
b) Migración del ión agresivo y contaminación de la película de óxido.....	16
c) Teoría de la adsorción competitiva.....	17
d) Teoría de la concentración crítica de iones agresivos.....	17
e) Formación de películas de sales y picaduras .....	17
f) Acidificación localizada.....	18
I.2.2.2. Ataque en Resquicios.....	22
I.2.2.3. Contribución de los iones $\text{SO}_4^{=}$ a la corrosión localizada.....	22

## II

<b>I.3. Fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT) .....</b>	<b>25</b>
I.3.1.    Mecanismos propuestos sobre Corrosión Bajo Tensión.....	27
I.3.1.1.  Disolución anódica.....	29
a)    Camino activo preexistente.....	29
b)    Camino activo generado por deformación (disolución en bandas de deslizamiento)...	30
c)    Ruptura de la capa de óxido.....	32
I.3.1.2.  Modelo clivaje inducido.....	32
a)    Mecanismo de Adsorción.....	33
b)    Mecanismo de Disolución selectiva (dealeados).....	34
c)    Mecanismo de Clivaje inducido por una película.....	34
I.3.1.3.  Movilidad superficial.....	35
I.3.1.4.  Fragilización por hidrógeno.....	38
a)    Modelo de Presión.....	39
b)    Modelo de Decohesión.....	39
c)    Modelo de Adsorción.....	40
d)    Modelo de formación de hidruros.....	41
e)    Según la teoría de Movilidad Superficial..	42
I.3.2.    Fenómeno de CBT en acero pretensado.....	43
I.3.2.1.  Causas de la CBT.....	43
a)    Tipo de acero.....	43
b)    Medio agresivo.....	44
I.3.2.2.  Mecanismos propuestos.....	45

### III

I.3.3.	Incidencia de la presencia de los aniones sulfato, carbonato y bicarbonato, en los fenómenos de CBT de aceros.....	46
a)	Medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	46
b)	Medios carbonatados.....	47
I.4.	Los inhibidores como método de protección frente a la corrosión de armaduras .....	49
I.4.1.	El empleo del $\text{NO}_2^-$ como inhibidor de la corrosión.....	50
I.4.2.	Empleo de inhibidores en la Corrosión Bajo Tensión.....	51
I.5.	Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión de armaduras .....	52
I.5.1.	Registro del Potencial de Corrosión.....	53
I.5.2.	Resistencia de Polarización.....	53
I.5.3.	Curvas de Polarización.....	56
I.5.3.1.	Empleo de las curvas de Polarización para la determinación del ataque localizado (picaduras y en resquicio).....	57
I.6.	Métodos de estudio de la Corrosión Bajo Tensión ....	60
I.6.1.	Métodos físicos para el estudio de la CBT.....	60
a)	Ensayos de carga constante.....	60
b)	Ensayos de deformación total constante....	61
c)	Ensayos a velocidad de deformación constante.....	61
I.6.2.	Métodos electroquímicos de estudio de la CBT.....	62
a)	Caída de corriente.....	63
b)	Polarización Potenciodinámica.....	63
c)	Elongación de electrodo.....	65

#### IV

I.6.3.	Determinación de la velocidad de propagación de la fisura mediante movilidad superficial.....	67
I.6.4.	Estudio de la propagación de fisuras, aplicando la mecánica de la fractura.....	68
I.6.5.	Métodos utilizados para determinar la susceptibilidad a la CBT en acero pretensado.....	70
II.	OBJETIVOS DEL TRABAJO .....	71
III.	METODO EXPERIMENTAL .....	74
III.1.	Materiales .....	74
III.1.1.	Agua.....	74
III.1.2.	Aceros.....	74
III.1.3.	Productos Químicos.....	75
III.1.4.	Disoluciones ensayadas.....	75
III.1.5.	Medidas de pH.....	76
III.2.	Método experimental para los ensayos electroquímicos.....	76
III.2.1.	Preparación de los aceros.....	76
III.2.2.	Tipo de célula de corrosión.....	78
III.2.3.	Medios de conservación.....	78
III.2.4.	Técnicas electroquímicas empleadas para la evaluación de la corrosión.....	78
-	Medidas del potencial de corrosión...	78
-	Método basado en la Resistencia de Polarización y cálculo de las pérdidas electroquímicas.....	80
-	Curvas de Polarización.....	82
a)	Curvas Potenciodinámicas.....	82
b)	Curvas Potenciostáticas.....	83
III.2.5.	Pérdidas de peso Gravimétricas.....	85

<b>III.3.</b>	<b>Ensayos de Corrosión Bajo Tensión .....</b>	<b>85</b>
III.3.1.	Preparación de los aceros.....	85
III.3.2.	Tipo de célula para ensayos de la CBT.....	88
III.3.3.	Máquina de velocidad de tracción lenta....	90
III.3.4.	Condiciones de trabajo.....	93
III.3.5.	Microscopía óptica. Metalografía.....	94
III.3.6.	Microscopía electrónica.....	95
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>96</b>
<b>IV.1.</b>	<b>Resultados de los ensayos electroquímicos en medios carbonatados.....</b>	<b>96</b>
IV.1.1.	Medidas del Potencial de Corrosión (Ecorr).....	97
IV.1.2.	Medidas de la velocidad de Corrosión (Icorr).....	98
IV.1.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	99
IV.1.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	100
IV.1.5.	Resultados de las curvas de polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados .....	104
<b>IV.2.</b>	<b>Resultados de los ensayos electroquímicos en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....</b>	<b>110</b>
IV.2.1.	Medidas del potencial de corrosión (Ecorr).....	110
IV.2.1.1.	Registro continuo del potencial de corrosión.....	110
IV.2.1.2.	Medidas discontinuas del potencial de corrosión.....	113

## VI

IV.2.2.	Medidas de la velocidad de corrosión (Icorr).....	115
IV.2.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	117
IV.2.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	118
IV.2.4.1.	Resultados en condiciones aireadas.....	118
IV.2.4.2.	Resultados en condiciones desaireadas.....	123
IV.2.5.	Resultados de las curvas de Polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados.....	126
IV.2.5.1.	Resultados en condiciones aireadas.....	126
IV.2.5.2.	Resultados en condiciones desaireadas y convección.....	133
IV.2.5.3.	Observaciones visuales de los aceros ensayados.....	137
IV.3.	Resultados de los ensayos electroquímicos en presencia de nitrito ( medios carbonatados y alcalinos con sulfatos ).....	145
IV.3.1.	Medidas del potencial de Corrosión (Ecorr).....	145
IV.3.1.1.	Resultados en medios carbonatados.....	145
IV.3.1.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	146
IV.3.2.	Medidas de la velocidad de corrosión (Icorr).....	148
IV.3.2.1.	Resultados en medios carbonatados.....	148
IV.3.2.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	149

## VII

IV.3.3.	Observaciones visuales y correlación entre las pérdidas gravimétricas y las calculadas a partir de las medidas de velocidad de corrosión.....	150
IV.3.3.1.	Resultados en medios carbonatados.....	150
IV.3.3.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	151
IV.3.4.	Resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	152
IV.3.4.1.	Resultados en medios carbonatados.....	152
IV.3.4.2.	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	155
a)	Resultados en condiciones aireadas.....	155
b)	Resultados en condiciones desaireadas.....	159
IV.3.5.	Resultados de las curvas de polarización potencioestáticas y observación visual de los aceros ensayados.....	164
IV.4.	<b>Resultados de los ensayos de Corrosión Bajo Tensión .....</b>	<b>169</b>
IV.4.1.	Características mecánicas y microscópicas del acero ensayado al aire (patrón).....	169
a)	Propiedades mecánicas.....	170
b)	Características microscópicas de la fractura patrón.....	173
IV.4.2.	Resultados de los ensayos de CBT en medios carbonatados.....	178
IV.4.2.1.	Resultados de los parámetros mecánicos....	178
IV.4.2.2.	Observación de la superficie de fractura mediante microscopía electrónica (SEM)....	184
a)	Aspecto de las fracturas generales.....	184
b)	Observación detallada de la fractura.....	187
c)	Superficies laterales.....	192



# VIII

IV.4.3.	Resultados de los ensayos de CBT en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	197
IV.4.3.1.	Resultados ensayos de CBT a velocidad de tracción de $3 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$ .....	198
IV.4.3.1.1.	Resultados de los ensayos de CBT en presencia de oxígeno y sin agitación.....	199
a)	Resultados de los ensayos de tracción lenta.....	204
b)	Resultados de las observaciones realizadas sobre la superficie de fractura mediante microscopía electrónica (SEM).....	204
c)	Resultados de la observación de los perfiles de fractura mediante microscopía óptica.....	214
IV.4.3.1.2.	Resultados de los ensayos de CBT en ausencia de oxígeno.....	217
a)	Resultados de los ensayos a tracción lenta.....	218
b)	Resultados de las observaciones realizadas sobre la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	221
IV.4.3.2.	Resultados de los ensayos de CBT a velocidad de tracción de $3 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1}$ .....	225
a)	Resultados de los ensayos a tracción lenta.....	229
b)	Resultados de las observaciones sobre la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	231
IV.4.4.	Resultados de los ensayos de CBT en presencia de nitrito ( medios carbonatados y alcalinos con sulfatos ).....	231
IV.4.4.1.	Resultados de los ensayos a velocidad de tracción lenta.....	231

## IX

a)	Resultados en medios carbonatados....	231
b)	Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos.....	235
IV.4.4.2.	Resultados de la observación de la superficie de fractura, mediante microscopía electrónica (SEM).....	239
<b>V.</b>	<b>DISCUSION DE RESULTADOS .....</b>	<b>240</b>
V.1	Viabilidad de los estudios en disolución sobre corrosión de armaduras.....	240
V.2	Valoración de las distintas Técnicas Electroquímicas empleadas .....	242
V.3	Comportamiento electroquímico del acero pretensado en medios carbonatados .....	246
V.4	Corrosión del acero pretensado en medios alcalinos conteniendo sulfatos .....	250
V.5	Efecto inhibidor del $\text{NO}_2^-$ frente a la corrosión del acero pretensado en los medios agresivos estudiados.....	257
V.6	Viabilidad del empleo de la Técnica de Tracción Lenta para los estudios sobre CBT en probetas cilíndricas de acero pretensado .....	258
V.7	Limitación de las Técnicas electroquímicas empleadas para predecir la CBT de armaduras para pretensado.....	261
V.8	Proceso de fragilización propuesto para el acero de pretensado en los medios estudiados .....	268
V.9	Influencia de variables que afectan al proceso de corrosión en la fragilización del acero pretensado..	276
V.10	Consecuencias de la investigación en la CBT de estructuras pre o postensadas .....	279
<b>VI.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>281</b>
<b>VIII.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>286</b>

## RESUMEN

La presente Tesis Doctoral aborda la posible incidencia que determinados medios, factibles de encontrarse en una estructura de hormigón armado, pueden ejercer en un fallo por Corrosión Bajo Tensión (CBT), fenómeno al que el acero para pre o postensado ha resultado ser susceptible.

La mayoría de los fallos ocurridos y atribuidos a CBT de elementos estructurales de hormigón pre o postensado se ha asociado a hormigones de mala calidad, así como a la presencia de agentes agresivos causantes del inicio del proceso de corrosión.

En la actualidad uno de los mayores problemas que presentan los estudios en este campo, ha sido el tratar de reproducir en el laboratorio las condiciones ambientales que dan origen a este tipo de fallo. A pesar de los muchos intentos que se han realizado en los últimos años simulando las condiciones que más se asemejen a esta realidad, aun hoy, sigue sin encontrarse una explicación satisfactoria capaz de justificar todos los aspectos relacionados con la fractura del acero para pre o postensado, como consecuencia de un fenómeno de fragilización del mismo.

Como es conocido, además de los iones cloruros existen otras causas que pueden desencadenar el proceso de corrosión en las armaduras, como son la carbonatación del recubrimiento o la presencia de iones sulfatos.

Estudios realizados por otros investigadores ponen de manifiesto que en determinadas condiciones de humedad y contenido de oxígeno, los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  presentes en la fase acuosa de un hormigón carbonatado resultan agresivos para las armaduras embebidas.

Así también, hay evidencias que indican que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ , pueden tener una influencia perjudicial en la película de óxido que se forma sobre la superficie del metal y en los trabajos que se ha estudiado el comportamiento electroquímico del acero en disoluciones con sulfato, no se ha abordado la problemática en un medio que simule la fase acuosa contenida en los poros del hormigón.

En el hormigón los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  se encuentran, al menos en una etapa inicial en concentraciones tales, que se podría pensar -y hasta ahora no se ha estudiado-, que pueda tener algún tipo de influencia perjudicial en las armaduras embebidas.

También a edades muy elevadas es posible que los iones sulfato se encuentren formando parte de la fase acuosa en cantidades apreciables, bien por descomposición de la etringita para dar lugar al monosulfoaluminato, o pueden provenir del exterior, cuando la estructura se encuentre expuesta en un medio que los contenga.

Por lo que en el presente trabajo las disoluciones estudiadas que simulan la fase acuosa contenida en los poros del hormigón de los medios agresivos, son:

- Medios neutros carbonatados ( $\text{pH} = 8$ ), 0.1 y 0.05 M de  $\text{NaHCO}_3$  y 0.01 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , en condiciones aireadas.
- Medios alcalinos ( $\text{Ca(OH)}_2$  sat. y  $\text{pH} = 12.5$ ), con diferentes concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  (0.01, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 M), en condiciones aireadas y desaireadas con agitación en algunos casos.
- Los medios anteriormente mencionados (neutros y alcalinos) pero con una adición de 0.05 M de  $\text{Ca(NO}_2)_2$  como inhibidor de la corrosión, en condiciones aireadas y desaireadas con agitación en algunos casos.

La metodología de ensayo seguida para el desarrollo de la Tesis Doctoral ha sido:

- 1<sup>ra</sup>) Comportamiento electroquímico del acero de pretensado en los medios descritos anteriormente.
  - Estudio de la cinética de corrosión a partir de la estimación de la velocidad de corrosión, mediante la aplicación de la Técnica de Resistencia de Polarización ( $R_p$ ).
  - Análisis de la morfología del ataque y estudio de las características de la película de óxido que se forma sobre la superficie del metal, mediante la aplicación de la Técnica de Curvas de Polarización.
  - Establecimiento de las regiones de potencial donde cabría esperar una susceptibilidad a la fragilización, definidas a partir de los ensayos potenciodinámicos (10 y 1000 mV/min) y potenciostáticos.
- 2<sup>da</sup>) Ensayos para determinar la susceptibilidad a la fragilización, aplicando la Técnica de velocidad de deformación constante con la máquina de tracción lenta, en los alambres de acero de pretensado ensayados en los medios descritos anteriormente.

Estudiando la influencia sobre las características mecánicas del acero de pretensado ensayado, de la velocidad de tracción aplicada, contenido de oxígeno y agitación, potencial de ensayo y la adición de un inhibidor de la corrosión ( $\text{NO}_2^-$ ).

- 3<sup>ro</sup>) Observación detallada de las superficies de fractura obtenidas en los ensayos a tracción lenta, mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), contrastando siempre el aspecto de estas con la obtenida en el ensayo al aire (patrón) y relacionándolas con los resultados de los parámetros mecánicos obtenidos de los aceros ensayados en cada una de las condiciones estudiadas.

Como conclusiones del presente trabajo se puede considerar:

- El acero para pre o postensado es susceptible de sufrir fragilización, tanto en los medios neutros carbonatados como en los alcalinos con sulfatos, siendo esta potencial dependiente.
- La susceptibilidad a la CBT parece estar relacionada con el desarrollo activo de corrosión y con la forma en que esta se manifiesta, como es el caso del ataque localizado.
- La etapa inicial del fenómeno de fragilización parece estar relacionado con un proceso de disolución anódica y la propagación fundamentalmente a un proceso de fragilización por hidrógeno.
- El método potencioestático (modificado), registro de la respuesta en intensidad de corriente a potencial constante, se ha manifestado como el más apropiado para predecir la susceptibilidad a la fragilización, en los medios estudiados.
- La adición de  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  como inhibidor de la corrosión, fue capaz de reducir considerablemente, si no de eliminar, el ataque provocado sobre las armaduras evitando así la posterior fragilización del acero de pretensado en los medios estudiados.

## I - INTRODUCCION

El hormigón es un conglomerado artificial de aspecto pétreo que se logra mediante la mezcla adecuada de áridos, cemento y agua. Debido a su propiedad de aumentar su resistencia con el tiempo y de aceptar la forma que en cada caso convenga al proyectista, se ha convertido en uno de los materiales de mayor utilidad en el campo de la Construcción. El hormigón puede considerarse como un conglomerado apto para resistir esfuerzos a compresión, pero no a tracción, dificultad que se supera asociando acero y hormigón, lo que llevó a la aparición a principios de siglo de un nuevo material: el hormigón armado. Cuando el hormigón armado se encuentra bajo carga, las fuerzas de tensión son transmitidas al acero en virtud de la excelente adherencia entre ambos materiales.

En la primera década del siglo surge el hormigón pretensado, como una forma de evitar la fisuración que ocurre en el hormigón armado, producto de su retracción y fluencia. El hormigón pretensado, es un material compuesto basado en embeber alambres de acero de alta resistencia en un hormigón de excelente calidad, donde el acero es tensado previamente (70-80% de su carga de rotura) a la puesta en servicio del elemento estructural.

El hormigón ejerce además sobre el acero embebido en él una acción protectora de doble naturaleza lo que contribuye a las buenas cualidades, que frente a la durabilidad se han encontrado en la mayoría de los casos en los que se han empleado ambos materiales conjuntamente.

Esta acción protectora es debido:

- a) Por una parte, al propio recubrimiento de hormigón, ya que supone una barrera física a la penetración de la humedad y agentes agresivos en general. Sin embargo, el hormigón endurecido está dotado de una cierta porosidad, que permite una determinada permeabilidad a los líquidos y gases.
- b) Y por otra parte, a la elevada alcalinidad de la fase acuosa del cemento hidratado que queda ocupando los poros. A estos valores tan elevados de pH y en presencia de una cierta cantidad de oxígeno, las armaduras se mantienen pasivas, por favorecerse la formación sobre la superficie del acero, de una capa de óxidos submicroscópica, transparente, adherente y compacta según algunos autores (1), (2).

Como consecuencia de esta acción protectora del hormigón, muchas estructuras se muestran exentas de corrosión, incluso después de períodos prolongados de servicio, aún en presencia de elevadas humedades en el hormigón.

## **I.1 - EL CEMENTO Y EL HORMIGON COMO MATERIALES DE CONSTRUCCION**

Los cementos pueden definirse como compuestos conglomerantes capaces de unir materias sólidas en un todo compacto, al adicionar agua y mezclar el conjunto.

La hidratación del cemento Portland es una secuencia de reacciones químicas, entre los componentes del clinker, el yeso y el agua que conducen al fraguado y endurecimiento de la pasta de cemento. Químicamente, la hidratación es un proceso complejo de disolución-precipitación, en el que las distintas reacciones de hidratación se producen simultáneamente a diferentes velocidades, influenciándose unas a otras.

El resultado de estos procesos es una fase sólida, básicamente formada por Silicatos bicálcicos y tricálcicos hidratados, aluminatos y ferrito aluminatos tetracálcicos hidratados e hidroxido cálcico. Esta fase acuosa albergan en su seno una fase acuosa.

### **I.1.1 - FASE ACUOSA. COMPOSICION Y EVOLUCION**

Para la obtención de un hormigón de trabajabilidad adecuada es necesario adicionar una cantidad de agua mayor que la necesaria para la hidratación completa del cemento anhidro utilizado, esto supone que queda una cantidad de agua en exceso o agua libre, formando una red de poros (entramado de canalículos y capilares no siempre comunicados entre sí), como el esquema simplificado de la figura 1. Esta agua lleva disueltos los componentes solubles del cemento hidratado, constituyendo la llamada "fase acuosa que rellena los poros del hormigón". Dicha fase acuosa evoluciona en composición a medida que también lo hacen las reacciones de hidratación.

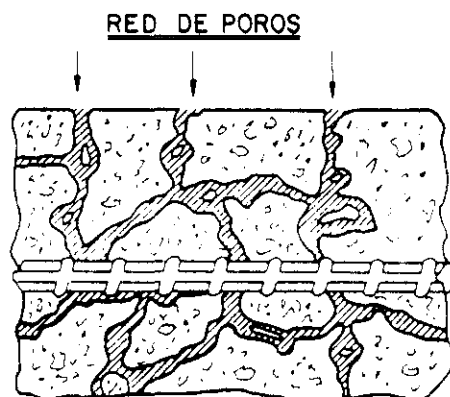


Figura 1.- Esquema simplificado del sistema de poros del hormigón.

A los pocos minutos de contacto del cemento con el agua, se inicia un intercambio de especies iónicas entre los sólidos y la fase líquida, de forma que la alta solubilidad de algunos de sus componentes, conduce a un aumento rápido de la concentración en la fase líquida de aluminatos, sulfatos y álcalis.

Se puede decir que, la contribución iónica a la fase acuosa proviene de las distintas fases sólidas del cemento anhidrido, así en la hidratación de los Silicatos cálcicos se formarían los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Los Aluminatos cálcicos darían lugar a  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . De la disolución del Sulfato cálcico provendrían  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y de los Sulfatos alcalinos  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La concentración inicial de cada ión en la fase acuosa, depende de las características de cada cemento y de la relación agua/cemento empleada.

Los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  (3) son los que fundamentalmente definen dicha disolución; el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{OH}^-$  provienen del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se forma como resultado de la hidratación de las fases silicatos y que al liberarse el  $\text{Ca}^{2+}$  en gran cantidad supera el límite de saturación y precipita (la llamada "reserva alcalina") dando lugar al carácter alcalino del hormigón.

Los álcalis  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  provienen de las materias primas utilizadas en la fabricación del clinker (arcillas y calizas) y los  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden provenir tanto del azufre que contienen los combustibles utilizados en el horno, estando como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  como del yeso



dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) adicionado al clinker para regular el fraguado del cemento.

Esta disolución intersticial y su evolución en el tiempo ha sido estudiada por diferentes autores mediante medios analíticos (3 - 6). Por dichos trabajos se sabe que a medida que pasa el tiempo, la basicidad de la fase acuosa aumenta llegando a alcanzar un valor de pH 14. En estas condiciones  $\text{Ca}^{2+}$  se encuentra casi completamente precipitado, y el contenido de dicha fase acuosa es básicamente NaOH y KOH, junto con pequeños proporciones de  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ .

En cuanto a los sulfatos, inicialmente se encuentran en la fase acuosa en concentraciones bastante elevadas, aunque poco a poco van disminuyendo a medida que avanzan las reacciones de hidratación del cemento.

## **I.2 - CORROSION DE LAS ARMADURAS EMBEBIDAS EN EL HORMIGON: FACTORES DESENCADENANTES, MORFOLOGIA DEL ATAQUE**

El conocimiento preciso de los procesos y de la cinética de corrosión de armaduras embebidas en el hormigón se dificulta ante un electrolito (fase acuosa), que se encuentra encerrado en los poros de una estructura pétrea que impide el seguimiento visual del fenómeno que está ocurriendo en su interior. Electrolito, que como ya se explicó previamente, no contiene una composición fija y fácilmente reproducible en todos sus componentes, debido a que evoluciona constantemente en el tiempo en relación a la hidratación progresiva del cemento.

En el diagrama de Pourbaix para el hierro a  $25^\circ\text{C}$  (figura 2) se observa que al pH propio del hormigón ( $\geq 12.6$ ) y a los potenciales que exhiben las armaduras, los estados termodinámicamente posibles son el de inmunidad o el de pasivación. Lo más habitual es el estado de pasivación, debido a la capa de óxido pasivante que se forma en la superficie de la armadura y que la preserva de cualquier signo de corrosión, mientras el hormigón sea de buena calidad, no presente fisuras y no cambie sus características físicas o químicas.

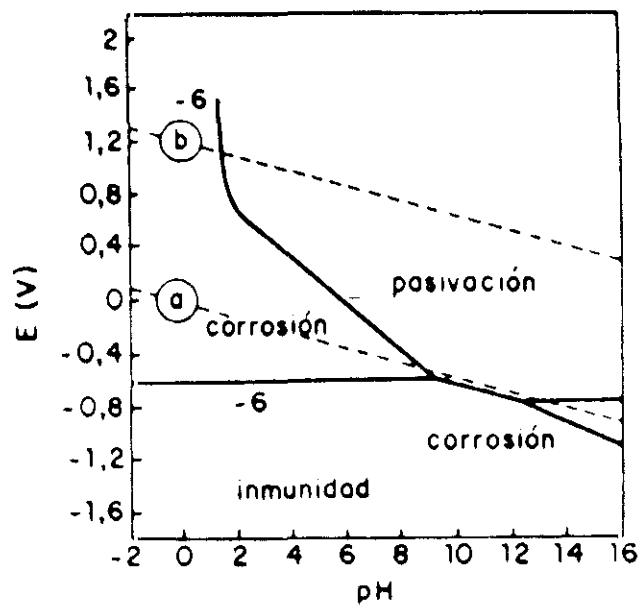


Figura 2.- Diagrama simplificado de Pourbaix para el Fe a 25°C.

Un hormigón armado correctamente dosificado y ejecutado garantiza la pasividad de las armaduras y por ende la durabilidad de dicho hormigón. No obstante, es un hecho conocido que existen determinadas circunstancias mediante las cuales la pasividad natural de las armaduras embebidas en el hormigón puede perderse, y producirse un deterioro acelerado de las estructuras. Para que esto ocurra es necesario la presencia de algún factor "desencadenante" de la corrosión que provoque la transición pasividad-actividad.

Aunque teóricamente son muy numerosos los factores que influyen en la iniciación de la corrosión de las armaduras, dos son las causas más habituales de esta transición: 1) la verificación de procesos como el de la neutralización del hormigón (disminuye el pH de la fase acuosa) ó 2) por efecto y la presencia de iones despasivantes. Dependiendo de los factores que intervengan en el proceso, tendrá lugar un tipo u otro de ataque en la superficie de la armadura.

#### I.2.1 - CORROSION GENERALIZADA

Este tipo de corrosión ocurre en las armaduras, cuando se ha producido previamente un descenso del pH normal en el hormigón y entonces el acero se desplaza de la zona de pasividad a la zona de corrosión en el diagrama de Pourbaix (figura 2).

Un descenso de la alcalinidad en el hormigón puede tener lugar por un "deslavado" como consecuencia de la acción continuada de aguas ácidas sobre el hormigón, o por efecto de lixiviación del  $\text{Ca(OH)}_2$ , debido a la acción de aguas muy puras (7) (8).

En la atmósfera los responsables del descenso del pH del hormigón son fundamentalmente el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ , desempeñando el  $\text{CO}_2$  el papel principal, por lo que el proceso de reducción de la alcalinidad se le llama genéricamente "carbonatación".

El proceso de carbonatación consiste en la reacción de los componentes ácidos del medio con la fase acuosa saturada en hidróxido de calcio (9) del hormigón y en los compuestos hidratados del cemento en equilibrio con dicha fase líquida, una simplificación de dicho proceso se esquematiza en la figura 3.

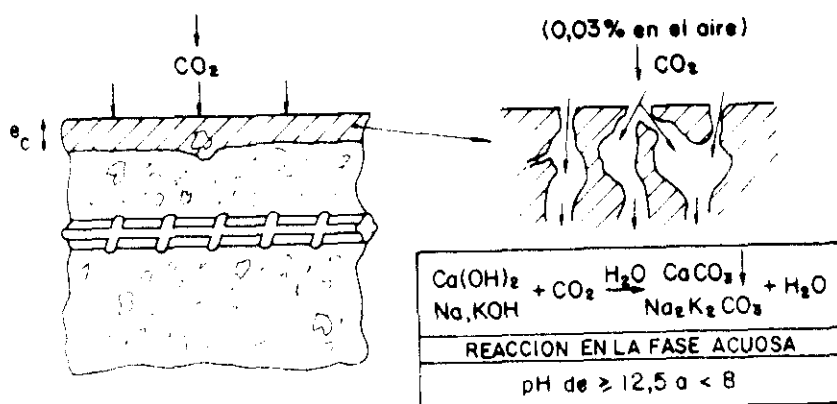
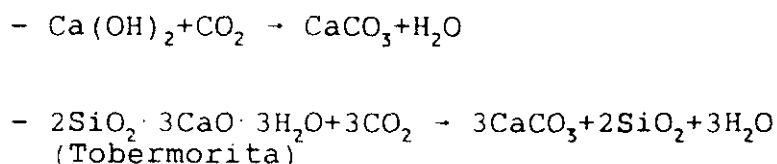


Figura 3.- Carbonatación del recubrimiento de hormigón.

Venuat y Alexandre (10) proponen para la carbonatación de los cementos Portland, las reacciones siguientes:



- Los aluminatos dan lugar a :  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Y los sulfoaluminatos a las mismas sustancias, más sulfato cálcico.

Otros autores (11) han tenido en cuenta, en el proceso de carbonatación de la fase acuosa, además de la existencia del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la presencia de los álcalis. Nils Aschan (12) propone un mecanismo de carbonatación de la fase acuosa donde considera la formación de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ), sin embargo no tiene en cuenta la presencia de los álcalis. Tuutti (13), considerando la presencia de los álcalis, plantea que éstos pueden reaccionar con el  $\text{CO}_2$ , dando lugar a carbonatos y bicarbonatos de dichos álcalis.

Desde el punto de vista de la corrosión lo más importante es la existencia de un "frente" de avance del proceso de carbonatación que separa dos zonas en el hormigón con valores de pH muy diferentes, por lo general una de  $\text{pH} < 8$  y otra con  $\text{pH} > 13$ . Cuando el frente de carbonatación alcanza la armadura éstas pasan del estado pasivo, como se indica en el punto p de la figura 4, a la zona de corrosión según el diagrama de Pourbaix, quedando toda la superficie de la armadura expuesta al ataque.

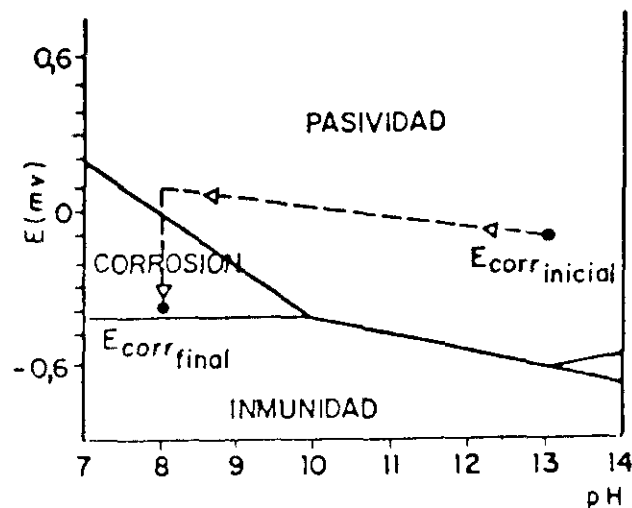


Figura 4.- Evolución del Potencial de armadura al carbonatarse el hormigón que la recubre y descender el pH.

La carbonatación en hormigones muy húmedos o muy densos, es muy lenta, generalmente los fallos de estructuras a causa de la carbonatación suelen presentarse asociados a hormigones porosos, de mala calidad y sometidos a humectaciones y secados periódicos.

La carbonatación del hormigón, en sí misma, no produce en las armaduras, una cinética de corrosión considerable, siendo necesaria una humedad relativa ambiental superior al 60% (14). Se puede decir, que las armaduras embebidas en un hormigón carbonatado no se corroerán, en condiciones de medio ambiente secos, sin embargo, dichas condiciones se convertiran en agresivas al aumentar la humedad y entonces se podran corroer de forma generalizada (15).

Por tanto, algunos autores argumentan que para que la carbonatación sea un agente desencadenante de la corrosión de las armaduras, es necesario la presencia de un mínimo de humedad sobre dicha superficie, junto con la existencia de una determinada cantidad de oxígeno para que pueda producirse la semireacción catódica (16).

Durante el proceso de carbonatación, se produce un descenso brusco del potencial de corrosión que se ha atribuido (21) a la destrucción de la capa pasiva. El valor de pH al cual tiene lugar este hecho concuerda con el valor dado por Pourbaix (22), en sus explicaciones sobre la destrucción de la capa pasiva del acero.

Los estudios realizados (20 - 23) para tratar de explicar los mecanismos que tienen lugar en el hormigón, durante el proceso de carbonatación del mismo, han llevado a pensar que la fase acuosa del hormigón carbonatado podría contener los iones:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , con un valor del pH final que depende de varios factores como:

- Contenido en álcalis del cemento.
- Proporción y grado de hidratación de los silicatos del cemento.
- Humedad relativa ambiental.
- Presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el aire o en el agua.

Donde, además, la concentración de los iones  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , dependerá fundamentalmente del contenido inicial de álcalis del cemento o del contenido en  $\text{CO}_2$  de la atmósfera.

La importancia del fenómeno de carbonatación de un hormigón, por su incidencia en la corrosión de armaduras y en la durabilidad de las estructuras le ha convertido en un tema de interés para ser estudiado por numerosos investigadores (10) (17) (18) (19). La velocidad de corrosión de las armaduras embebidas en un hormigón carbonatado fue determinado por vez primera de forma cuantitativa, por Andrade y colaboradores.

Estos autores estudiaron el fenómeno frente a diversas variables, tales como: tipo de cemento (20), presencia de cloruros (19), humedad relativa ambiental (14) y el uso de inhibidores de corrosión (8), concluyendo que si el tipo de cemento podrá influir en la velocidad de carbonatación, una vez que el frente carbonatado llega a la armadura en presencia de humedad suficiente, la armadura se disuelve independientemente del tipo de cemento. La presencia conjunta de cloruros aumenta en un orden la velocidad de corrosión. Y que un 3 % de nitrito es capaz de evitar o reducir sensiblemente la velocidad de corrosión.

#### I.2.1.1 - COMPORTAMIENTO DE LOS IONES $\text{HCO}_3^-$ Y $\text{CO}_3^{2-}$ EN LA CORROSION DEL ACERO

Alonso (21), en sus estudios de corrosión con los aceros de construcción (armaduras corrugadas o de pretensado) en disoluciones conteniendo  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , ha señalado el doble carácter que pueden presentar dichos iones frente a la corrosión. Concordando sus resultados, con los obtenidos por otros autores (23) (24) sobre otro tipo de acero.

Este mismo autor (171), define también una concentración límite que separa dos tipos de comportamientos: 0.1 M para disoluciones de  $\text{HCO}_3^-$  y 0.01 M para las de  $\text{CO}_3^{2-}$ , donde a concentraciones superiores a las dadas el acero no es atacado, mientras que a concentraciones inferiores, es atacado de forma generalizada, aunque con ataques más localizados en algunas zonas.

Davies (25) estudiando el efecto del bicarbonato sobre el hierro en disoluciones a  $\text{pH} = 8.8$ , encuentra que el  $\text{HCO}_3^-$  acelera la disolución del hierro en las regiones activas y prepasivas, y dice que esto es debido a la formación de un anión complejo, soluble y estable el  $[\text{Fe}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . También ha encontrado corrosión por picaduras en condiciones donde ocurre la formación del complejo debido al ataque producido por el  $\text{HCO}_3^-$  sobre la capa de  $\text{FeCO}_3$  que se ha formado. Añade que si aumenta el potencial hasta

la región donde se forma  $\text{Fe(III)}$ , se consigue la pasividad del hierro en dicho medio, donde no se observa corrosión por picaduras.

Jallerat y colaboradores (26) trabajando en disoluciones desaireadas conteniendo cloruros, obtienen que los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  inhiben la corrosión por picadura, cuando sus actividades son mayores que un valor dado, el cual viene determinado por una ecuación matemática en función del contenido de  $\text{Cl}^-$ . Concluyen que esto ocurre debido a la acción competitiva entre los iones cloruros y los  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  actuando como inhibidores. La efectividad del  $\text{CO}_3^{2-}$  es mayor, debido al mayor valor de pH de la disolución que lo contiene y al tener una carga eléctrica mayor. Estos estudios concuerdan con otros realizados por Pourbaix (27) el cual señala que la resistencia a la picadura se mejora en disoluciones de cloruros que contienen bicarbonato.

A pesar de los trabajos realizados en estos medios, siguen siendo insuficientes los conocimientos que se tienen tanto respecto de la cinética como de la morfología de la corrosión. La necesidad de profundizar en estos estudios toma mayor interés cuando el problema se extiende a la corrosión de las armaduras en hormigón carbonatado.

### I.2.2 - CORROSION LOCALIZADA

Este tipo de ataque se caracteriza porque sólo actúa sobre áreas determinadas de la superficie de la armadura, es decir que la capa pasivante que las cubre se rompe en zonas puntuales, a este tipo corresponde la corrosión bajo tensión y por picaduras, ó en zonas de extensión limitada produciendo corrosión localizada ó corrosión en resquicio. En todas ellas actúan de ánodo las zonas atacadas, frente al resto de la superficie que permanece pasiva y actúa de cátodo. Esta forma de ataque tiende a propagarse en profundidad, llegando en ocasiones a la fractura del acero.

Además de las características particulares de cada sistema metal-medio, se considera que cuanto menor sea la relación área anódica/área catódica, mayor será la velocidad de avance del deterioro en la armadura y por tanto mayor la penetración del ataque.

Entre los factores que pueden producir la aparición y/o desarrollo de este tipo de ataque de las armaduras, así como a la distribución de las áreas afectadas, están:

1. Formación de pilas de pH, que causa el ataque de la armadura en el área de menor pH (28), y de pilas de aireación diferencial que causa el ataque del metal en las áreas menos expuestas al oxígeno (29). Se deben fundamentalmente a la existencia de fisuras, o coqueras en el hormigón o a que la armadura se encuentra en contacto con medios diferentes.
2. La presencia de iones despasivantes (30) que provocan la ruptura de la capa pasiva del metal y pueden provenir de adiciones al cemento, de las materias primas de fabricación del hormigón o del ambiente exterior.
3. Cuando el acero está sometido a esfuerzos mecánicos y existen las condiciones que propician la corrosión bajo tensión (29).
4. Zonas de ataque preferencial como Heterogeneidades microscópicas de la superficie del metal, tales como: inclusiones (31 - 33), límites de grano (34) (35), rayaduras (29), etc. También puede aparecer si la capa pasivante que se forma no es homogénea, conteniendo especies que se disuelven o partículas incorporadas de la disolución más activas que los óxidos (29).
5. La formación de pilas galvánicas, cuando entran en contacto dos metales de distinta composición.
6. Las corrientes erráticas, debido a fuerzas eléctricas externas al sistema (28).

La situación más agresiva y la responsable del mayor número de casos de corrosión de armaduras, es la presencia de iones cloruros. Los sulfuros y sulfatos son también agresivos, pero menos frecuentes. El resto de los factores enumerados tienen una incidencia más limitada, aunque son responsables en ocasiones de importantes deterioros.

Los iones  $\text{Cl}^-$  tienen la propiedad de destruir de forma puntual la capa pasiva de las armaduras, lo que provoca una corrosión por picaduras y pueden estar en el hormigón, bien por que se adicionen con sus componenetes (aditivos, agua, etc.), o bien porque penetren desde el exterior a través de la red de poros. Esto último ocurre cuando la estructura se encuentra en ambientes marinos o cuando se utilizan sales de deshielo en zonas de muy bajas temperaturas en invierno.



A pesar de ser numerosos los trabajos realizados sobre éste tema, no existe acuerdo generalizado sobre el umbral de  $\text{Cl}^-$ , que puede llevar a la despasivación de las armaduras, ya que este límite depende de numerosas variables entre ellas: de la proporción y tipo de cemento empleado (36), de la relación  $\text{Cl}^-/\text{OH}^-$  (267), si el cloruro se adiciona en el amasado o penetra desde el exterior (14)(37) y finalmente, la agresividad depende también del contenido en humedad de los poros del hormigón (38).

#### I.2.2.1 - ATAQUE POR PICADURAS. MECANISMOS

El ataque por picaduras es un caso límite de la corrosión localizada, ya que se encuentra en áreas muy reducidas de la superficie pasiva del metal.

Existen claras evidencias (30) (39) (40) de que la ruptura de la película pasivante es la que nuclea el inicio de la picadura. Anteriormente se consideraba que el metal estaba aislado del medio corrosivo por una película de óxido, y que dicha película permanecía estática en función del tiempo. Ahora se cree que el estado pasivo es un proceso en el cual la película pasivante está sometida a un proceso continuo de ruptura y repasivación. Según esto, si se trabaja a potenciales por debajo del potencial de picadura, cuando se produce la ruptura de la película pasivante, ésta se regenera y el metal se pasiva de nuevo. En cambio, por encima del potencial de picadura, una vez producida la ruptura de la película pasivante, ésta no puede volver a formarse y se desarrolla el ataque local del metal (41).

Según Smialowska (39) la susceptibilidad de los metales a las picaduras depende de la capacidad de la película de óxido pasivante a ser destruida localmente y de la capacidad del metal expuesto para ser repasivado. Donde la repasivación depende de las propiedades de los productos de corrosión que se formen. Si éstos son semiprotectores, la repasivación se ve impedida y las picaduras se desarrollan.

Varios son los mecanismos propuestos para explicar el inicio y desarrollo del ataque por picaduras y que aún siguen en discusión, existiendo evidencias experimentales a favor y en contra de cada uno de ellos. Entre dichos mecanismos caben destacar los siguientes:

a. Imperfecciones y defectos en la película de óxido pasivante

Las imperfecciones y defectos en la película pasivante pueden preexistir ó producirse. G. Okamoto y colaboradores (42) (43) sugieren que a potencial constante en presencia o ausencia de iones agresivos existe en la película pasivante un balance dinámico entre ruptura y repasivación.

Existen razones teóricas por las cuales una película pasivante puede sufrir un proceso de ruptura continua. Sato (44) demuestra que la adsorción de iones en la superficie de un óxido produce fenómenos de electrostricción, generando suficientes tensiones como para deformar plásticamente y romper una película pasivante. Fromhold (45) demostró que la migración de iones a través de una película anódica compacta produce tensiones mecánicas capaces de deformar y romper mecánicamente la película pasivante.

Abd Rabbo y colaboradores (46) sugieren que las picaduras comienzan en los defectos que existen en la película de óxido cuando se sumerge el metal en la disolución agresiva.

Sin embargo, experimentalmente se ha demostrado (47) (48) que la presencia de los defectos en el óxido es una condición necesaria pero no suficiente para iniciar la picadura. Si el potencial de trabajo está por debajo del potencial de picadura, ni la preexistencia de defectos o la rotura mecánica de la película pasiva explica por sí mismo la nucleación y desarrollo de las picaduras en el proceso de despasivación electroquímica.

b. Migración del ión agresivo y contaminación de la película de óxido

Algunos autores (49) (50) sugieren para el caso del ión cloruro, que éste entra a formar parte de la capa de óxido pasivante mediante un proceso de sustitución en determinados puntos, cuando el metal pasivo se expone a la acción de iones agresivos. Sin embargo otros (46) no detectan la presencia del ión cloruro en el interior de la película pasivante. Vetter y Strehblow (50) señalaron que no se concebía la migración de aniones agresivos poliatómicos tales como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  o  $\text{SCN}^-$  a través de una capa sólida.

Los trabajos publicados son contradictorios, ya que algunos autores observan contaminación de la película de óxido, mientras que otros no detectan dicha contaminación.

Actualmente se profundiza en el campo de los procesos de contaminación, mediante la aplicación de nuevas técnicas de análisis de superficie (51) (46).

c. Teoría de la adsorción competitiva

Otros autores han propuesto, que la adsorción competitiva entre los iones agresivos y el oxígeno sobre la superficie del metal, es una condición importante para la iniciación de la picadura, al desplazar los iones agresivos a las especies pasivantes (oxígeno) adsorbidas (52). Estas ideas han perdido bastante interés desde que se conoce que la pasividad no va acompañada por la presencia de una monocapa de óxido, sino por la formación de películas tridimensionales de dicho óxido (53).

Existen casos en los que un proceso de adsorción superficial puede tener un efecto importante sobre el inicio de la picadura de un metal. Como es el caso del molibdeno que inhibe el ataque localizado del acero inoxidable en cloruro, sólo cuando dicho acero contiene cromo (54).

d. Teoría de la concentración crítica de iones agresivos

Algunos autores (55) proponen que sólo cuando se excede localmente una concentración crítica de cloruros es cuando se inicia la picadura. Sin embargo, la idea de un cambio significativo en la concentración de los iones cloruros en el estado inicial de la picadura, no está de acuerdo con los cálculos de transporte estimados para picaduras pequeñas (56).

Aunque no está claramente probado que una acumulación local de iones cloruros sea la causa de la iniciación de la picadura, Hisamatsu y colaboradores (57), sí que han comprobado que tienen un efecto importante, acelerando la propagación de la misma.

e. Formación de películas de sales y picaduras

Otros autores (58), han encontrado que la iniciación de las picaduras está íntimamente relacionada con la formación de una capa de sal sobre la superficie del metal. Smialowska (59) trabajando en sistemas como el Fe en una disolución de

0.05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 6 a 10) y potenciales  $< -500\text{mV}$  (ENH), encuentra que se forma una película no protectora.

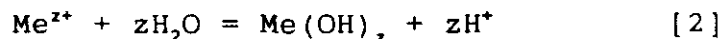
f. Acidificación localizada

Es uno de los mecanismos más aceptados sobre el inicio de la picadura que se aplican a despasivación electroquímica. Postula que la picadura comienza como resultado de una acidificación localizada en la interfase metal-disolución, lo que interfiere con el proceso de repasivación (60).

Van Muylder, Pourbaix y Van Laer (61) propusieron un mecanismo de acidificación localizada, teniendo en cuenta que cuando un metal se disuelve en un electrolito conteniendo aniones de ácido fuerte, tienen lugar:

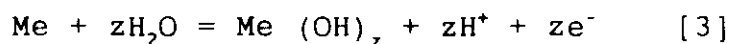


seguida por:

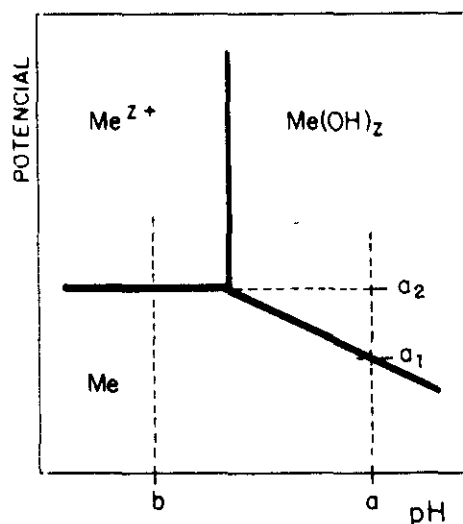


Si la disolución es alcalina no tamponada, el pH de la disolución junto al ánodo disminuirá y vendrá dado por el equilibrio de la reacción [2].

Considerando el sistema  $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$  (figura 5), si  $a$  es el pH inicial de la disolución y  $b$  el pH de la disolución localmente acidificada, la picadura se producirá únicamente cuando la reacción [1] se haga termodinámicamente posible, o sea a potenciales superiores a  $a_2$ . Entre  $a_2$  y  $a_1$  la única reacción posible será:



Por lo que el metal se repasivará a  $E > a_2$ , la acidificación localizada producto de la reacción [3] posibilita que la reacción [1] se inicie. Esta reacción seguida por la reacción [2] mantendrán la acidificación en la interfase metal-disolución. De acuerdo con la figura 5 el potencial de picadura ( $E_p$ ) del metal estará dado por el potencial de equilibrio de la reacción [1]. Dicho mecanismo fue propuesto para el potencial de picadura del cobre, pero falla cuando se aplica a metales cuyo potencial de equilibrio se encuentre fuera del rango de estabilidad del agua o cuando el medio contiene iones que puedan sufrir óxido-reducción.

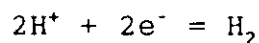


**Figura 5.-** Diagrama Potencial-pH para el sistema Me-H<sub>2</sub>O. a: pH de la disolución inicial; a<sub>1</sub>-a<sub>2</sub>: zona pasiva; a<sub>2</sub>: potencial al que podría iniciarse el picado; b: pH de la zona localmente acidificada.

Este mecanismo de formación de picaduras fue modificado posteriormente por Galvele y colaboradores (30) (47) (56) (62). El punto clave del mismo es que además de la existencia en la interfase metal-disolución de una acidificación localizada, ésta debe permanecer como condición necesaria para mantener el proceso de disolución.

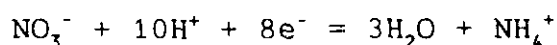
La modificación aplicada tiene en cuenta, además de las ecuaciones anteriormente consideradas [ 1, 2 y 3 ], que:

- a) fuera del rango de estabilidad del agua, se produce la reacción de desprendimiento de hidrógeno



- b) la difusión de los protones desde el interior de la picadura hacia el seno de la disolución, y

- c) en presencia de iones tales como el nitrato toma en consideración reacciones del tipo:



Galvele (47) (56), usando un modelo unidireccional de una picadura (figura 6), considerando la hidrólisis completa del metal y el transporte por difusión de todas las especies presentes en la picadura, encontró que los cambios de pH en el período inicial de la picadura son muy importantes.

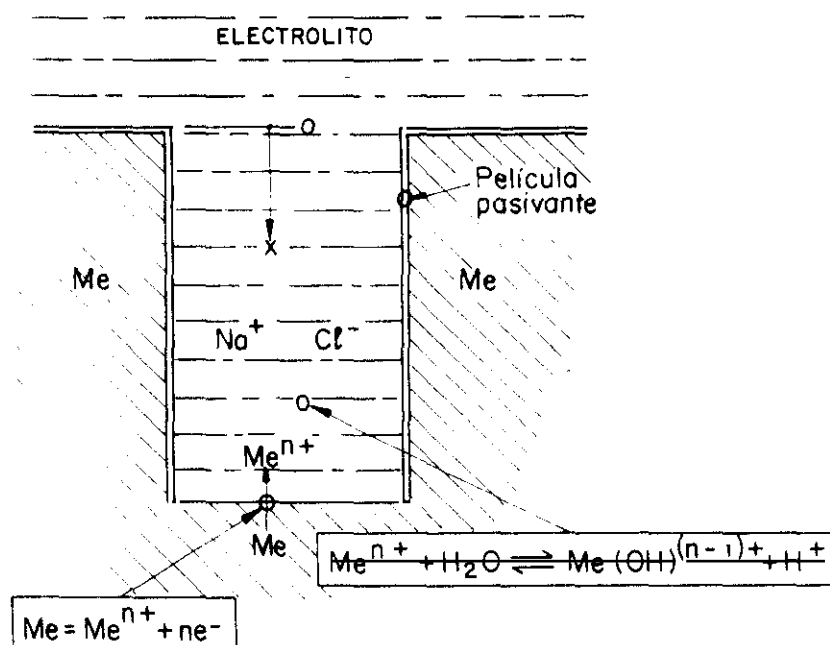


Figura 6.- Modelo de picadura unidireccional (Galvele).

De los diagramas de concentración calculados para los iones en el interior de la picadura, determina las condiciones de iniciación de la picadura, a un valor seleccionado de una concentración crítica de  $H^{+}$ , por encima del cual comienza la picadura. La acidificación crítica se asumió igual a un valor del pH, al cual la película pasivante de óxido está en equilibrio con una concentración de  $10^{-6}M$  de los iones del metal.

En los casos ensayados se llega a que la acidificación crítica se alcanza para valores de  $x.i$  aproximadamente igual a  $10^{-6}A/cm$ , siendo:

$x$  el camino de difusión en la picadura en cm.

$i$  la densidad de corriente en la picadura en  $A/cm^2$

Densidades de corriente del orden de  $1 A/cm^2$  y un camino de difusión de  $10^{-6}cm$ , serían suficientes para que en el fondo de una fisura en el óxido se alcance un nivel de acidificación tal (acidificación crítica) que impida la repasivación en el interior de dicha fisura.

Dicha teoría parece ser la más completa para la explicación del proceso de formación de picaduras, así como la influencia de determinadas condiciones sobre el potencial de inicio de la picadura.

La explicación que se da para la existencia de un potencial de repasivación ( $E_r$ ) es la siguiente (47): cuando se expone el metal en una disolución, la capa de óxido pasivante sufre continuas rupturas y la densidad de corriente que circula en esas picaduras será una función del potencial del electrodo, es decir, para cada potencial la picadura en la capa de óxido tendrá un valor característico  $x \cdot i$  (figura 7a), cuando el sistema alcanza el valor crítico  $x \cdot i = 1$  la picadura comenzará a crecer. A partir de entonces la densidad de corriente ( $i$ ) se mantendrá constante si el potencial se mantiene constante pero  $x$  crecerá con el tiempo y entonces  $x \cdot i = 2$  (figura 7b). Si el potencial disminuye, la densidad de corriente decrecerá, pero la picadura continúa creciendo mientras el valor de  $x \cdot i > 1$  (esto explica el por qué la picadura continúa desarrollándose a potenciales menores que el potencial de iniciación).

Finalmente la picadura dejará de crecer cuando el valor de  $x \cdot i < 1$  (figura 7c) o debido a que el potencial del electrodo sea menor que  $E_c^*$ , donde  $E_c^*$  es el potencial de corrosión libre del metal en una disolución que simule la disolución ácida en el interior de la picadura.

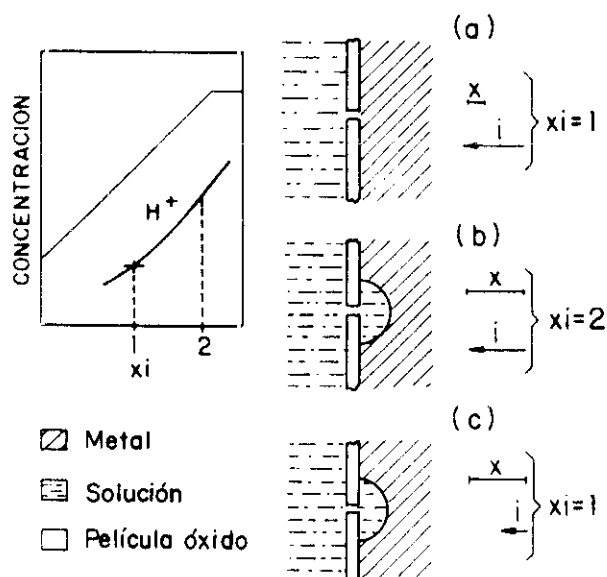


Figura 7.- Procesos que conducen a la medición de un potencial de repasivación ( $E_r$ ) diferente del potencial de picaduras ( $E_p$ ).

### I.2.2.2 - ATAQUE EN RESQUICIO

El ataque por corrosión en resquicios es también un tipo particular de corrosión localizada. La causa de dicho ataque está relacionada con el desarrollo de una diferencia de composición de la disolución en el interior y exterior del resquicio (63), esta diferencia de composición está generalmente basada en una diferencia de la oferta de oxígeno en la zona cubierta con el resquicio, respecto a la que está en contacto libre con el electrolito. La existencia de una aireación diferencial lleva a la polarización de zonas adyacentes, obligando a la más aireada a actuar de cátodo, favoreciéndose el comportamiento anódico en la menos aireada.

Algunos autores (64) han encontrado que la corrosión en resquicio comienza a potenciales menores que los de picadura, y la iniciación se atribuye también a la acidificación localizada (30) (59) (65), por lo que ambos procesos: el de picaduras y el de corrosión en resquicios se relacionan y son tratados mediante el mismo mecanismo de propagación.

Como ya se mencionó y siguiendo el modelo de acidificación localizada propuesto por Galvele (56) para el caso de las picaduras, para que la acidificación localizada sea tal que no se produzca la repasivación se debe cumplir que  $x \cdot i > 10^{-6} \text{ A/cm}$ , lo que supondría una densidad de corriente de  $1 \text{ A/cm}^2$  en el interior de la picadura. En algunos metales es posible que no se alcance ese valor de la densidad de corriente, entonces se dice que el metal no es susceptible de atacarse por picaduras. No obstante el valor crítico de  $x \cdot i$  puede ser alcanzado con una densidad de corriente pequeña, cuando hay presente una trayectoria de difusión lo suficientemente larga, produciéndose entonces un ataque en resquicio.

La diferencia, entre ataque por picadura y en resquicio estará en el tamaño inicial de la trayectoria de difusión (área despasivada) y la densidad de corriente de disolución del metal.

### I.2.2.3 - CONTRIBUCION DE LOS IONES $\text{SO}_4^{2-}$ A LA CORROSION LOCALIZADA

Como se mencionó anteriormente, ciertos iones son capaces de generar corrosión localizada. En el caso del hormigón, la presencia de dichos iones despasivantes, puede provenir de las materias primas utilizadas o del medio ambiente en que se encuentre situada la estructura.



Los iones que más frecuentemente se encuentran en las inmediaciones de las armaduras son los cloruros, sulfatos y sulfuros. Sobre la acción de los cloruros como iones despasivantes, son numerosos los trabajos publicados al respecto (66 - 68), ya que la mayoría de las estructuras de hormigón deterioradas por corrosión de armaduras han estado en un medio contaminado por este anión. En el presente trabajo no se abordará éste caso, debido a que el objetivo del mismo es estudiar la acción de los iones sulfatos sobre la corrosión de las armaduras, sistema en el que se han encontrado muy pocos trabajos (91) (268) publicados y en los que no se han tenido en cuenta la cinética y mecanismo de corrosión, desconociéndose prácticamente por tanto su efecto sobre las armaduras.

En otros medios diferentes al hormigón, diversos autores (69-84) han estudiado la agresividad del anión sulfato ( $\text{SO}_4^{*}$ ), indicando que éste puede tener una influencia perjudicial, en la formación de la película pasivante del metal. Incluso algunos (71 - 74), llegan a establecer una clasificación de agresividad relativa de varios aniones hacia la película pasivante, estableciendo el siguiente orden:

sulfatos>cloruros>nitratos

Ya en 1908 Heyn y Baver (75), determinaron potenciales del acero en disoluciones de dichos iones, y mostraban el mismo orden de agresividad.

La mayor aceleración de la cinética de disolución en presencia de sulfatos y cloruros, comparadas con las observadas en las disoluciones con nitratos (76), se debe a que los primeros son capaces de romper la película sobre la superficie del metal, probablemente de la forma propuesta por Hackermann y Stephens (71), encontrando además en el ión sulfato un mayor efecto de adsorción en comparación con los iones cloruros.

Algunos autores (77 - 80), trabajando con aceros inoxidables austeníticos en disoluciones conteniendo sulfato, han observado que la corrosión localizada tiene lugar en un rango de potenciales cercano a la región de disolución activa del metal, entre -325 y -100 mV (ECS).

Mitrovic (81) plantea que los datos anteriormente obtenidos, pueden sugerir que el ataque localizado en una disolución de sulfatos es diferente de lo típicamente observado en el ataque producido en el acero inoxidable por los cloruros, donde se promueve el ataque a potenciales más nobles del rango de pasividad. Pero de sus resultados concluye, que la morfología de las picaduras observadas en disoluciones con sulfatos, son similares a las asociadas con ataque de cloruros. Señala también

que la corrosión localizada del acero inoxidable es difícil de iniciar y se propaga lentamente, en las disoluciones con sulfatos.

Sin embargo, otros autores (59) (82 - 84), determinan la ocurrencia de picaduras en disoluciones con sulfatos, en un rango de potenciales comprendidos en la región de transición activa/pasiva. Siendo interpretados tales resultados, como el resultado de la competición entre la disolución y pasivación que ocurre en la superficie del metal (39).

Kodama (82), trabajando en disoluciones de borato conteniendo sulfatos ( $\text{pH} = 8.5$ ), encontró que al aumentar la concentración de sulfatos, los potenciales de picadura se hacen menos nobles, aumentando la densidad de corriente.

Keitelman y Galvele (84), trabajando en una disolución de 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 10$ ) determinaron los potenciales de picadura e inhibición del hierro, siendo éstos de  $-400 \text{ mV}$  y  $+500 \text{ mV}$  (ENH) respectivamente, lo cual concuerda con el mecanismo de acidificación localizada (56), ya que al trabajar en una disolución de 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pero con  $\text{pH} = 2.7$  (simulando la disolución en el interior de la picadura), encontraron valores de potenciales para la disolución y pasivación del hierro de  $-410$  y  $+500 \text{ mV}$  (ENH) respectivamente. Destacando que los potenciales de picado e inhibición de picadura de un metal en una disolución neutra o alcalina se determina del comportamiento anódico del mismo metal en una disolución ácida semejante a la del interior de la picadura. Siendo los potenciales de picado e inhibición del metal en una disolución, los correspondientes a los potenciales de disolución y pasivación del metal en una disolución ácida que simule la del interior de la picadura.

Estos autores (84) determinan además en un rango de potenciales de  $-540$  a  $+1200 \text{ MV}$  (ENH), tres zonas diferenciadas, cuando trabajan en la disolución de 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a  $\text{pH} = 10$ , las cuales son:

- I) Desde  $-540$  a  $-400 \text{ mV}$ , donde no se observa ataque por corrosión, encontrándose a  $-400 \text{ MV}$  la transición de pasiva a corrosión.
- II) Desde  $-400$  a  $+500 \text{ MV}$ , donde se observan ataques por picaduras, encontrándose a  $+500 \text{ MV}$  la transición a la zona siguiente.

III) A potenciales mayores de +500 MV, se observa que la superficie se mantiene pasiva, pero con ataque en los bordes, o sea, se encuentra corrosión en resquicio.

Según la opinión de diversos autores (59) (85 - 87) trabajando en disoluciones que contienen sulfatos ( $\text{pH} = 8$ ), la película que se forma sobre la superficie del hierro, es menos protectora, debido a que los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbidos forman un sulfato de hierro hidratado que compite con la capa de óxido pasivante. Smialowska (59) mediante estudios elipsométricos encontró que en la transición activa/pasiva del hierro están presentes la película de óxido y la de sulfato.

Salvarezza y colaboradores (88) (89) proponen la existencia de dos mecanismos para el crecimiento de la capa pasiva en presencia de sulfatos, relacionándose con la doble estructura de la película pasiva y con la nucleación y crecimiento de las picaduras cuando el potencial aplicado excede al potencial de ruptura, siendo ambos mecanismos igualmente probables.

Mediante dichos mecanismos se explica, el por qué no se observan picaduras cuando el ión sulfato se encuentra presente posterior a la pasivación del acero, en contraste con lo que ocurre, cuando la película pasiva se forma en presencia de dichos iones agresivos. Esto concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (90) (77).

Trabajos realizados (92) (96) en disoluciones que simulan la fase acuosa contenida en los poros del hormigón [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat,  $\text{pH} = 12.5$ ], encuentran que el ión sulfato activa la corrosión del acero y que un incremento en el contenido de  $\text{SO}_4^{2-}$  lleva a un incremento en la velocidad de corrosión, sugiriendo que la presencia de sulfatos conduce a una modificación de la película pasivante original, dando lugar a una capa menos protectora.

Otros autores (93) (94), han obtenido también resultados experimentales parecidos, en condiciones de trabajo similares, sobre la agresividad del ión sulfato y en concordancia con lo obtenido por Salvarezza y colaboradores (88).

### I.3 - FENOMENO DE CORROSION BAJO TENSION

La Corrosión Bajo Tensión (CBT) es una de las causas que puede afectar a la durabilidad de las armaduras en el hormigón, detectándose este tipo de fallo solamente en el hormigón pre o postensado.

La CBT es uno de los tipos de corrosión localizada con mayor impacto en las diferentes ramas de la industria (Química, Naval, Aeroespacial, Construcciones, Nuclear, etc.) debido a que los fallos que se producen tienden a ser catastróficos e imprevisibles.

Desde la aparición de los primeros casos ocurridos, hace poco más de un siglo, explosiones en calderas de vapor, se observó que las fracturas se producían cuando las piezas estaban sometidas a esfuerzos mecánicos inferiores a los necesarios para ocasionar la rotura de la pieza y que además, no siempre, iba acompañado por signos de corrosión visible.

El fenómeno de CBT se caracteriza porque en la superficie del metal donde comienza la fisuración se incuba una microgrieta que progresa en profundidad a veces sin casi pérdida de material, orientada perpendicularmente a la dirección de aplicación de la fuerza. El fenómeno lleva a la rotura sin estricción del metal, como si fuera un material frágil, produciendo finalmente un desgarró brusco, cuando la grieta ha alcanzado una profundidad crítica.

La fisura puede ser ramificada o no, aunque siempre hay una principal, pudiendo existir grietas secundarias por encima o debajo del plano de fractura. Dependiendo del sistema: aleación-medio agresivo, la trayectoria de la grieta puede ser intergranular o transgranular.

La superficie de fractura a menudo aparece quebradiza y plana, con formas características o facetas cristalinas diferentes a la superficie rugosa de una fractura dúctil.

Para que un fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT) pueda tener lugar, deben conjugarse simultáneamente varios factores: un metal o aleación capaz de sufrirlo, un nivel de tensiones adecuado y un medio ambiente agresivo específico. El estudio de la CBT para un sistema dado (metal + tensión + medio) es complejo, por la variedad de factores que intervienen, y no fue sino 100 años después de producirse los primeros casos, en que Parkins (95), mediante técnicas de tracción lenta, logra reproducir en el laboratorio, la fisuración caústica del hierro.

La aparición de un fallo por CBT en un metal, para un medio determinado, no presupone su existencia para otro medio agresivo. Son muy numerosos los sistemas susceptibles de sufrir fenómenos de fragilización, y que aún siguen apareciendo, como consecuencia de la utilización de nuevas aleaciones en condiciones cada vez más adversas y a niveles tensionales crecientes.

### I.3.1 - MECANISMOS PROPUESTOS SOBRE CORROSION BAJO TENSION

Un fenómeno de fisuración por CBT, se puede subdividir en tres etapas: 1) incubación de la fisura, 2) propagación de la misma y 3) avance exclusivamente mecánico hasta la rotura.

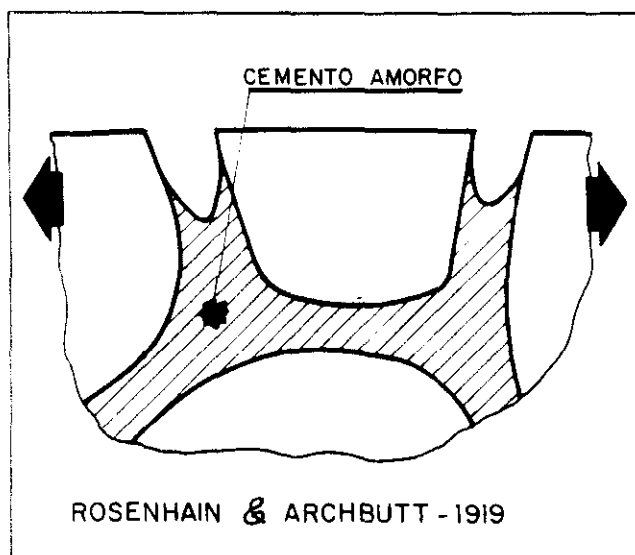
- 1) "El **Período de Incubación de la Fisura**", se ha relacionado, con el desarrollo de un proceso de corrosión localizado y de una concentración, también local, de tensiones. También se le asocia con la falta de uniformidad estructural o superficial del metal, como: inclusiones, bordes de grano, muescas, marcas de mecanizado, entalladuras, etc. Las heterogeneidades en un metal, además de promover el ataque localizado, actúan de elementos concentradores de esfuerzos.

Algunos autores piensan (96) que la coincidencia entre la formación de una picadura y la iniciación de la fisura, se debe a factores electroquímicos y no a que la picadura actúe como un concentrador de tensiones.

También en ocasiones (97), se ha relacionado la iniciación de la fisura con un fenómeno de corrosión en resquicio, llevando éste a la transición del estado pasivo al activo (98).

- 2) En cuanto al mecanismo de " **Propagación de la Fisura**", han sido varios los modelos propuestos para tratar de explicar lo que ocurre en un sistema dado, desde que en 1919 Rosenhain y Archbutt (99) propusieron un modelo en el que suponían la existencia de un cemento amorfo a lo largo de los límites de grano (figura 8) y que cuando se le aplicaba una tensión dichos granos eran separados.

Al igual que en este modelo, en el que no se tenían en cuenta factores como la acción del medio corrosivo, el que las fisuras eran intergranulares y que los límites de grano no se unen mediante un cemento amorfo, otros muchos mecanismos han quedado descartados.



**Figura 8.-** Mecanismo primitivo de propagación de fisura por CBT.

Parkins (100) propuso que los sistemas metal/medio estaban comprendidos en un espectro de mecanismos, que abarcaban desde procesos controlados por disolución hasta procesos dominados por la tensión. Sin embargo, la posición relativa de un sistema dado en dicho espectro no viene dada por la influencia relativa de la tensión y corrosión, ya que puede ser alterada cambiando las condiciones tales como la composición de la disolución, temperatura, pH y la microestructura y superficie final de la aleación.

Según opinión de algunos autores (101 - 103) existen dos grupos principales en los cuales se pueden agrupar los mecanismos que en la actualidad tienen más vigencia. Un primer grupo asegura que las fisuras se propagan en forma continua, por disolución anódica en el fondo de la fisura, y un segundo grupo plantea que las fisuras se propagan en forma discontinua, lo cual supone que la disolución anódica no es suficiente y sugieren pasos intermedios de ruptura mecánica.

Los modelos de propagación de fisura por corrosión bajo tensión más aceptados según lo aparecido en las últimas publicaciones y congresos sobre el tema (Gordon Conference 1988) (104) se agrupan en:

1. Modelos de Disolución Anódica.
2. Modelos de Clivaje.
3. Movilidad superficial.
4. Fragilización por Hidrógeno.

### I.3.1.1 -MODELOS DE DISOLUCION ANODICA

Estos modelos se basan en lo propuesto por Champion (105) y Logan (106), consisten esencialmente en un proceso de disolución anódica localizado intenso, que ocurre en los metales y aleaciones protegidos por una película pasivante. Donde la velocidad de propagación de la fisura (V) estará relacionada con la velocidad de disolución a través de la ley de Faraday (107).

$$V = \frac{i_a A}{ZF\rho}$$

$i_a$  → densidad de corriente anódica.

A → peso atómico del metal o aleación.

Z →  $n^\circ$  e<sup>-</sup> asociados con el proceso de disolución.

F → constante de Faraday.

$\rho$  → densidad del metal o aleación.

Scully (108) destaca en sus trabajos, que el fenómeno de CBT es un mecanismo controlado por disolución, que tiene lugar cuando una serie de reacciones cinéticas alcanzan lo que sería un balance crítico. Donde el valor del potencial en el fondo de la fisura controlará los procesos electroquímicos de disolución y repasivación, mientras que la tensión controlará la velocidad de deformación en el fondo de la fisura.

#### a. Camino activo preexistente

Fue propuesto por Dix (109) y lo define como consecuencia de una disolución preferencial a lo largo de una trayectoria continua, que usualmente son los límites de grano, dando lugar a una celda galvánica, donde las segregaciones en equilibrio y el crecimiento de los precipitados son reacciones favorecidas (100), pudiendo actuar éstos como ánodo o cátodo, causando la disolución de la matriz del metal adyacente (110). La función de la tensión, según el modelo, es abrir las paredes de la grieta, exponiendo así el metal desnudo al medio corrosivo. Este tipo de ataque da lugar a una corrosión bajo tensión intergranular. Un esquema del proceso se ilustra en la figura 9.

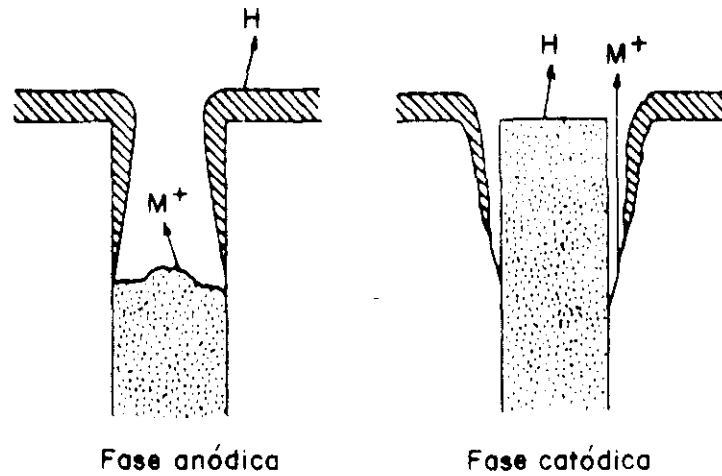


Figura 9.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en la preexistencia de zonas activas.

b. Camino activo generado por deformación (disolución en bandas de deslizamiento)

Este modelo fue propuesto inicialmente por Logan (106) y Champion (105) como un mecanismo de propagación continua de la grieta. El modelo inicial fue modificado por el aporte de varios autores (107) (108) (111 - 114) , y aparece recopilado en un trabajo de Staehle (115). Se definen tres etapas a través de las cuales tiene lugar el proceso de CBT, como se aprecia en la figura 10.

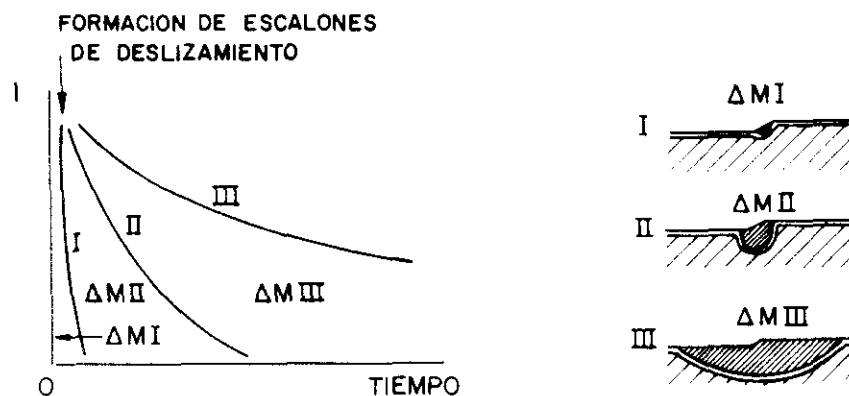


Figura 10.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en la formación de escalones de deslizamiento.



El mecanismo supone que en un metal o aleación en estado pasivo, cuando está sometido a una tensión mecánica, la capa pasivante se rompe debido a la afloración de las dislocaciones en la superficie, formando escalones de deslizamiento del tipo de los representados en la figura 11. El metal desnudo queda así expuesto a la disolución, y posterior repasivación.

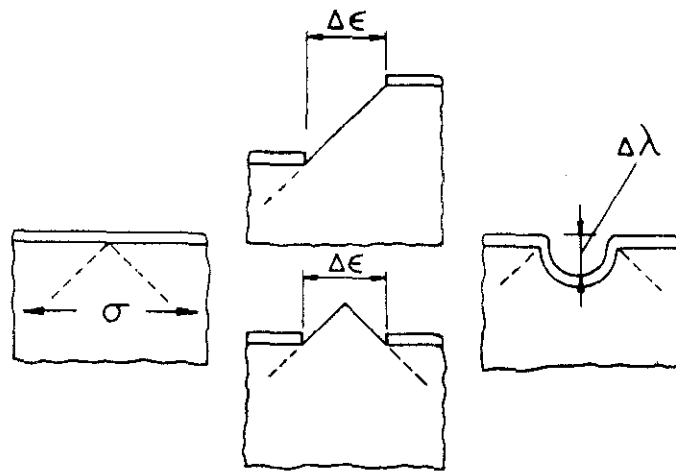


Figura 11.- Rotura de la película de óxido al deformarse el metal, lo que localiza el ataque.

Según la figura 10, la velocidad de repasivación crítica puede ser muy rápida (caso I), y no ocurre nada. Si la repasivación es muy lenta tendría lugar un ataque generalizado (caso III) y sólo a valores de velocidad de repasivación intermedia (caso II) es donde se puede dar un balance crítico con la velocidad de disolución del metal desnudo. En este caso se localiza el ataque en el fondo de la fisura, manteniéndose pasivas las paredes de la misma. La propagación de la fisura tiene lugar por procesos reiterados de: ruptura de la capa pasiva en el fondo de la misma, disolución del metal desnudo y una nueva repasivación.

c. Modelo de ruptura de la capa de óxido

Este mecanismo teórico ha sido propuesto para explicar la CBT en algunos sistemas dados (116). Según este modelo, el metal o aleación se oxida en presencia del medio agresivo y bajo la acción de la tensión posteriormente la capa de óxido gruesa y frágil se fractura, dejando a descubierto el metal desnudo, el cual se ataca y regenera una nueva película de óxido. Este modelo difiere del de disolución en escalones de deslizamiento, en que no requiere la acción de una disolución localizada para la propagación de la fisura, sino que esto ocurre a través de la película de óxido, como se representa en la figura 12.

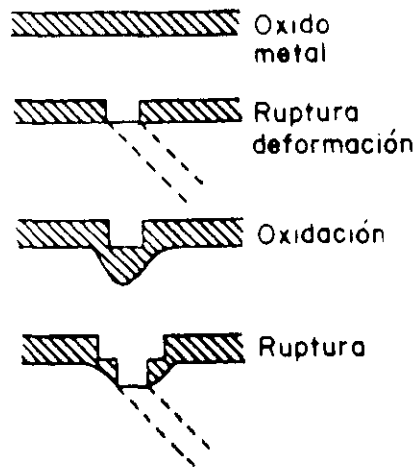


Figura 12.- Mecanismo de CBT por disolución anódica basado en el modelo de ruptura de la capa de óxido.

#### I.3.1.2 - MODELOS DE CLIVAJE INDUCIDO

Se basan en mecanismos de propagación frágil de la fisura y que en opinión de algunos autores (117 - 121) dan lugar solamente a la Corrosión Bajo Tensión transgranular, donde la fisura avanza de forma discontinua.

a. Mecanismos de adsorción

Según este modelo teórico (122) la fractura se produce debido a la adsorción de ciertas especies en los enlaces tensionados del fondo de la fisura, debilitando la unión mecánica. Los enlaces se rompen por lo tanto, bajo la acción de la tensión aplicada (figura 13), ocurriendo la fragilización en la superficie. El modelo supone fracturas transgranulares, en este tipo se han incluido las observadas en aceros inoxidables austeníticos (123).

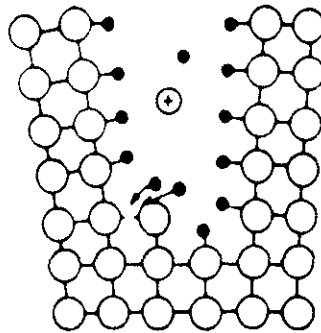


Figura 13.- Mecanismo de CBT por clivaje basado en el modelo de adsorción.

Lynch ha sugerido un modelo de adsorción de forma diferente (124), en el cual las fracturas en forma de clivaje no resultan de una fractura frágil, sino de un proceso de generación de dislocaciones en la punta de la grieta debido a la adsorción en los enlaces. El modelo considera que mientras la superficie de fractura transgranular es frágil macroscópicamente, exhibe además finos escalones de deslizamiento y unos hoyuelos poco profundos, extremadamente pequeños que son característicos de la fractura dúctil.

b. **Mecanismo disolución selectiva (dealeados)**

La disolución selectiva ocurre en disoluciones sólidas de metales o compuestos intermetálicos en los que existe una gran diferencia de reactividad entre sus componentes.

Edeleanu (117) y Forty (118), destacaron la importancia del proceso de disolución selectiva, con la propagación de la fisura en los sistemas que ellos estudiaron (Laton- $\alpha$ ), consideraron que se forma una capa porosa de naturaleza frágil sobre la superficie del metal, que permite la formación de la fisura, ya que se limita la deformación plástica, y que posteriormente se propaga por la tensión aplicada.

Pickering y Swann (120), sugirieron que la disolución selectiva en algunos sistemas, conduce a la formación de túneles de corrosión sobre la superficie del metal y el agrietamiento resulta del desgarramiento mecánico de los ligamentos entre túneles paralelos.

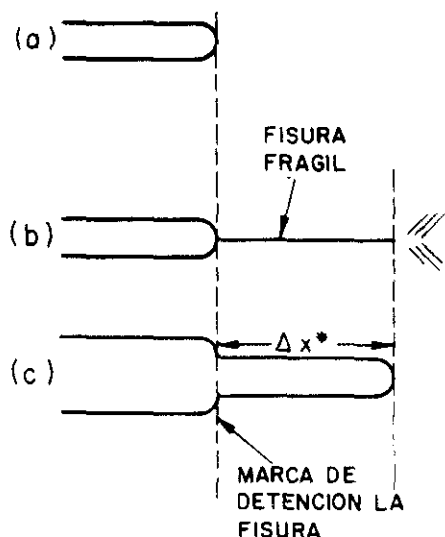
Sieradzki y Newman (121) señalan en sus trabajos, que una capa fina porosa formada por disolución selectiva en puntos con dislocaciones móviles, provoca zonas de microclivaje en algunas aleaciones.

El proceso mediante el cual la película porosa nuclea microclivajes, es aún objeto de estudio y plantean que pueden ocurrir dos posibilidades:

1. La capa porosa podría sufrir desgarramientos ductiles a gran velocidad, los cuales podrían iniciar el microclivaje.
2. El comportamiento mecánico de las uniones metálicas comprendidas en la capa porosa pueden ser significativamente diferentes de los del seno del material.

c. **Mecanismo de clivaje inducido por una película**

Newman y Sieradski (125), basados en los estudios de Rice y Thomson (126) sobre la estabilidad atómica de una fisura aguda en el sólido, plantean que una película frágil de unos nm. de espesor fuertemente enlazada al metal o aleación, al sufrir una ruptura mecánica, induce una ruptura frágil, siempre y cuando la velocidad de propagación sea lo suficientemente rápida.



**Figura 14.-** Mecanismo de CBT basado en el modelo de clivaje inducido por una película.

Esta película frágil se forma de nuevo rápidamente y el proceso se repite, produciendo la fractura por clivaje del material a altas velocidades.

El proceso de clivaje inducido por una película, se representa en la figura 14.

### I.3.1.3 - MOVILIDAD SUPERFICIAL

Los mecanismos expuestos han tenido como principal objetivo el poder explicar los fallos inducidos por el medio ambiente en un material tensionado, reproduciéndolo en el laboratorio y determinando los sistemas susceptibles de sufrir dicho ataque, sin embargo, ninguno es capaz de predecir nuevos casos de Corrosión Bajo Tensión. En este sentido existen datos experimentales (103) (104) que contradicen los mecanismos de disolución anódica y clivaje propuestos.

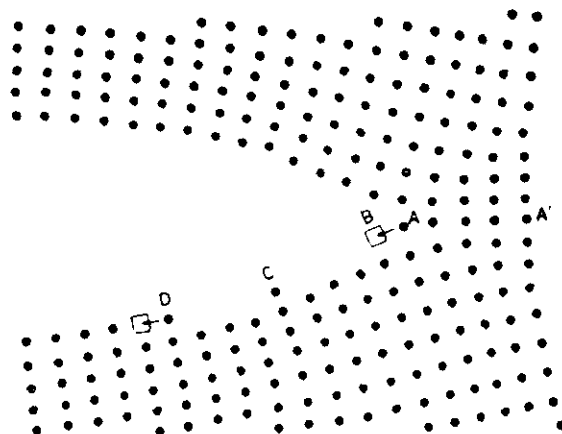
Todos los procesos por los que un metal puede relajar tensiones mecánicas mediante el desarrollo de fisuras como son: CBT, fragilización por hidrógeno, fragilización en metales líquidos y fragilización inducida por metales sólidos, desde un punto de

vista morfológico los fallos resultantes tienen una gran similitud, y según la opinión de algunos autores (127) (128) están relacionados entre sí.

Galvele (129) (130) tomando en consideración lo mencionado anteriormente propone un mecanismo de Corrosión Bajo Tensión basado en la movilidad superficial. Parte de la idea de que un proceso de fisuración es una relajación de tensiones que sufre el material, al igual que la deformación plástica y deslizamiento, limitando de esta forma el rango de trabajo donde sólo ocurrirá CBT: tensiones  $<$  punto fluencia, para que no exista deformación plástica muy rápida y temperaturas  $< 0.5 \times$  Temperatura absoluta de fusión del metal, para que no haya deslizamiento muy rápido.

El mecanismo parte de que los metales y aleaciones tienen una estructura cristalina con defectos, en particular las vacantes, cuya concentración depende de la temperatura y de los esfuerzos mecánicos aplicados, aumentando ésta si los esfuerzos aplicados son de tracción. Para que estos cambios ocurran es necesario que los átomos difundan a lo largo de la red cristalina, siendo la movilidad de los átomos dependiente de la temperatura y se vuelve significativamente mayor a valores de temperaturas superiores a  $0.5 \times$  Temperatura absoluta de fusión.

Un esquema del modelo propuesto, se representa en la figura 15.



**Figura 15.-** Esquema del mecanismo de CBT basado en el modelo de movilidad superficial. Las tensiones que actúan en el vértice de la grieta favorecen el intercambio de A hacia B, introduciendo una vacante en el fondo de la fisura y la grieta avanza una distancia atómica.

Galvele considera los siguientes postulados para el desarrollo del modelo:

1. La fragilización por el medio ambiente ocurre siempre por debajo de  $0.5xT_m$  del metal, donde la movilidad superficial predomina y depende de la temperatura y punto de fusión del metal o contaminante (si el metal se encuentra contaminado superficialmente), siendo mayor ésta mientras menor sea el punto de fusión.
2. La acción del medio ambiente consiste en producir sobre la superficie del metal un compuesto determinado. Si el punto de fusión de dicho compuesto es bajo, se produce la movilidad superficial que lleva a la fragilización por el medio ambiente.
3. Establece que la diferencia en la concentración de vacantes en el fondo de la fisura, en ausencia de tensiones ( $C_0$ ) y en presencia de tensiones ( $C_v$ ), es la fuerza impulsora del proceso de Corrosión Bajo Tensión (figura 16)

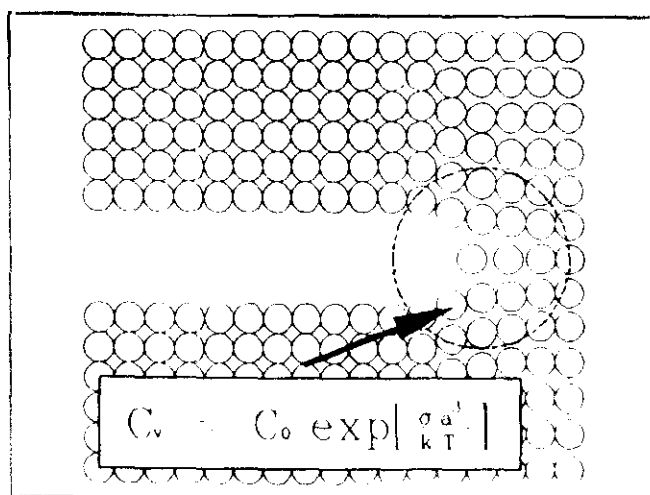


Figura 16.- Concentración de vacantes en equilibrio en el fondo de una grieta, al aplicar una tensión.

llegando a la siguiente expresión matemática para la velocidad de propagación de la fisura:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[ \exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1 \right]$$

donde,

$V_p$  → velocidad de propagación de la fisura, en m/seg.

$D_s$  → coeficiente de difusión superficial, en  $m^2$ /seg.

$L$  → distancia de difusión de los adátomos o vacantes, en m.

$\sigma$  → la tensión de tracción en el fondo de la fisura, en  $Nw/m^2$

$a$  → tamaño del átomo, en m.

$K$  → constante de Boltzman, en J/K.

$T$  → la temperatura, en K.

Mediante este modelo, se puede predecir la velocidad de propagación de las fisuras, a partir de los valores de la tensión aplicada ( $\sigma$ ), del punto de fusión del contaminante superficial (ya que permite calcular el coeficiente de difusión superficial,  $D_s$ ) y de la temperatura del metal ( $T$ ).

Lo atractivo de este modelo es que puede explicar los fenómenos de Corrosión Bajo Tensión, fragilización por metal líquido y algunos casos de fragilización por hidrógeno. Además, mediante dicho mecanismo es posible determinar los compuestos que pueden llevar a CBT y los que pueden inhibir este fenómeno en un sistema dado.

En los casos estudiados (130 - 132), las predicciones obtenidas de la velocidad de propagación de la fisura, mediante el modelo de movilidad superficial, han sido satisfactorios con los resultados experimentales.

#### I.3.1.4 - FRAGILIZACION POR HIDROGENO

La fragilización por hidrógeno es conocida como el resultado de la disminución de las propiedades mecánicas de un metal o aleación, debido a la evolución de la concentración de hidrógeno dentro de la red cristalina del material.



Las fuentes de hidrógeno pueden ser numerosas, desde el hidrógeno retenido en la fundición del material, pasando por la reducción de hidruros, hasta los protones presentes en una disolución acuosa. El hidrógeno puede ser generado en un amplio rango de condiciones electroquímicas, desde la polarización catódica a las reacciones de hidrólisis localizadas bajo condiciones anódicas (133). El hidrógeno puede inducir en los materiales, fisuras bien definidas intergranulares y transgranulares, incluso en materiales de una alta ductilidad intrínseca (134).

Son varios los mecanismos propuestos para explicar este fenómeno en los sistemas estudiados (135).

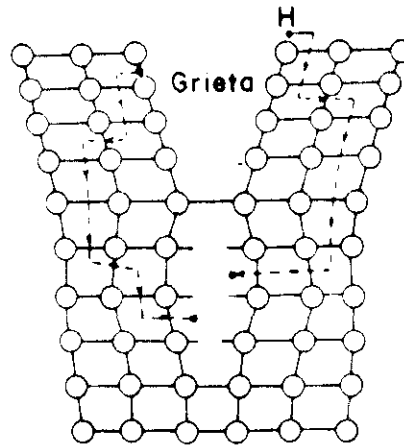
a. Modelo de presión

Propuesto por Zapffe y Sims (136), los cuales consideraron el efecto del hidrógeno molecular precipitado en las vacantes u otros defectos internos de la red cristalina del metal, impidiendo su posterior difusión a través del material.

La presión desarrollada por la acumulación del hidrógeno, es adicionada a la tensión aplicada al material, fracturándose éste a una tensión aparente menor. Este modelo ha sido aplicado al estudio del agrietamiento favorecido por el hidrógeno, en sulfuro de hidrógeno gaseoso, donde la formación de la grieta por presurización supone la precipitación del hidrógeno como hidrógeno molecular en la interfase inclusión/matriz (137).

b. Modelo de decohesión

En este modelo se considera que el hidrógeno atómico se difunde hacia el interior del metal, acumulándose en la región de la red cristalina de elevada tensión triaxial (la punta de avance de la fisura), lo que produce una decohesión de los átomos (debido a la interacción electrónica producida por la acumulación de hidrógeno), y la nucleación de la grieta frágil. Estas fisuras avanzan dentro del metal más allá del área afectada por el hidrógeno y se detiene por deformación plástica. El primer modelo de decohesión fue propuesto por Troiano y colaboradores (138), los cuales plantearon que el hidrógeno atómico difundido incrementaba el espaciado interatómico de la red cristalina afectada aumentando la repulsión entre dichos átomos. Un esquema de este modelo es el de la figura 17.



**Figura 17.-** Mecanismo de fragilización por  $H_2$  basado en el modelo de decohesión.

c. **Modelo de Adsorción**

Este modelo fue propuesto por Petch (139) y considera que el hidrógeno atómico adsorbido en el fondo de la fisura cuando está en una concentración crítica, reduce la energía superficial de la pared atómica y como consecuencia disminuye la tensión de fractura, lo cual facilita la propagación de la fisura. Este modelo ha sido usado para explicar el crecimiento de las fisuras en aceros de alta resistencia.

Bernstein y Thompson (134) suponen que el hidrógeno se adsorbe preferencialmente sobre una interfase o límite de grano, facilitando la separación interfacial mediante el proceso anteriormente explicado.

Lynch y Ryan (140) observando la similitud entre la fisuración en presencia de hidrógeno y la debida a la fragilización por metal líquido, propusieron que el mismo mecanismo actúa en ambos casos.

Un esquema de este modelo se representa en la figura 18.

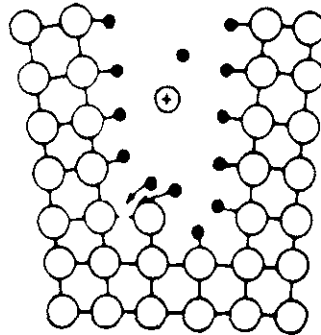


Figura 18.- Mecanismo de fragilización por  $H_2$  basado en el modelo de adsorción.

d. Modelo de formación de hidruros

En este modelo, se considera que el hidrógeno difunde dentro del metal y reacciona para formar una fase rica en hidrógeno cuyas propiedades mecánicas difieren de las de la matriz. Pugh (113) sugiere la formación de una zona frágil compuesta por partículas de hidruros delante de la punta de avance de la grieta, dando lugar a una trayectoria para la fractura frágil, como la representada en la figura 19. Se piensa que de este modo ocurre la fisuración en algunas aleaciones no ferrosas, incluyendo las de titanio.

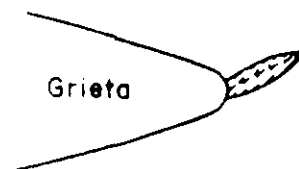


Figura 19.- Mecanismo de fragilización por  $H_2$  basado en el modelo de formación de hidruros.

e) Según la teoría de Movilidad Superficial

De acuerdo con la teoría de movilidad superficial (104), la presencia de hidrógeno en el proceso de corrosión bajo tensión, trae como consecuencia la aceleración del proceso, o sea, un aumento de la velocidad de propagación de la fisura.

Galvele, tomando como base los estudios realizados por diversos autores, que determinan:

- 1) La existencia de una energía de interacción entre las vacancias y el hidrógeno que se difunde, que trae como consecuencia que la energía de formación de vacancia disminuya.
- 2) Que la concentración de H es preferencialmente superior en la zona más tensionada (vértice de la fisura), lo cual facilitará la formación de vacancias en la punta de avance de la grieta.

Por lo que la ecuación determinada anteriormente para el mecanismo de movilidad superficial:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1]$$

se transforma en:

$$V_p = \frac{D_s}{L} [\exp \frac{\sigma a^3 + \alpha E_b}{KT} - 1]$$

cuando se tiene en consideración la energía de interacción de la vacancia, además de la tensión aplicada.

siendo:  $E_b$  energía de interacción vacancia-hidrógeno, y  $\alpha$  una constante que va desde 0 (cuando la [H] es nula), hasta 1 (cuando las vacancias se encuentran saturadas de hidrógeno).

Según Galvele (104), el mecanismo de movilidad superficial plantea que si se tiene un sistema que se está fisurando y que hay una movilidad lenta, la presencia de hidrógeno la acelera.

### I.3.2 - FENOMENO DE CBT EN ACERO PRETENSADO

Los fallos atribuidos a la Corrosión Bajo Tensión en estructuras de hormigón pre o postensadas han sido recogidas y evaluadas por la Federación Internacional del Pretensado en sus congresos (142).

Entre los fallos más típicos cabe destacar el de la cubierta del Palacio de Congresos en Berlín que tuvo lugar en 1982. Una inspección detallada de la estructura (143) puso de manifiesto defectos de proyecto, en la fase de construcción y escaso mantenimiento de la obra. Tras un análisis fractográfico de las superficies de fractura de los tendones rotos, se llegó a la conclusión de que el fallo fue debido a fragilización por hidrógeno, y que la rotura frágil de tendones en puntos singulares fué la que provocó el colapso de la estructura.

Otro ejemplo, son las roturas ocurridas en las tuberías de pretensado, siendo en este campo donde se han producido la mayor parte de los fallos por CBT en nuestro país (144) (145). En la mayoría de los casos ocurridos se detectaron problemas en las uniones, debido a defectos de proyecto, construcción y manipulación.

Las roturas de forjados pretensados en aparcamientos (146) y las detectadas en los tableros de algunos puentes (142), han sido atribuidas a la presencia de cloruros (147) más que a un problema de CBT, ya que se observa el desarrollo simultáneo de varias formas de corrosión, lo que ha dificultado el diagnóstico del problema y la observación de la fractura.

#### I.3.2.1 - CAUSAS DE LA CBT

Nürnberg (142) en una revisión de fallos ocurridos en estructuras pretensadas, considerando el tipo de acero utilizado normalmente, aceros trefilados, templados o revenidos, encontró que las causas de la mayor parte de las roturas, estaban asociadas con un hormigón de mala calidad y con defectos en el acero (en diseño, ejecución y mantenimiento), combinado con un medio ambiente húmedo y agresivo.

##### a. Tipo de acero

En la técnica del hormigón pretensado, los aceros utilizados son generalmente del tipo C-Mn, eutectoide, trefilados, que se caracterizan por su alta resistencia mecánica ( 1800 ~ MPa) y una mayor resistencia a la propagación de las fisuras, lo que resulta más ventajoso en

comparación con los aceros templados y revenidos (que ya han dejado de usarse). Los aceros al carbono templados y revenidos son más susceptibles a la CBT, debido a la mayor apertura e isotropía de su microestructura (148), que los trefilados, por tener una microestructura orientada con granos distorsionados y alargados en el sentido del trefilado y con estructura perlítica fina.

En el acero trefilado, un mayor tiempo de revenido, así como un buen estado superficial (sin defectos de trefilados, mordeduras, etc.) son factores que influyen en una menor sensibilidad a la CBT (149).

Sánchez Galvez y Elices (150) en un estudio sobre la influencia de las tensiones residuales en la fragilización por hidrógeno de los aceros eutectoides trefilados, destacan que la presencia de dichas tensiones residuales de tracción, aumentan la susceptibilidad de la CBT, mientras que por el contrario las tensiones residuales de compresión lo hacen más resistente.

b. **Medio agresivo**

Las opiniones aportadas por algunos autores (151 - 153), según los resultados obtenidos en el laboratorio en medios alcalinos conteniendo cloruros son contradictorios, ya que mientras unos atribuyen (151) (152) la rotura a la formación de picaduras y rápida propagación de la corrosión causada por los cloruros, otros (153) (154), dicen haber detectado roturas atribuidas a fallos por CBT.

Rieche (155) sugiere que estas diferencias en la actuación del cloruro, están estrechamente relacionadas con las condiciones de ensayo. McGuinn y colaboradores (156) (157) han encontrado, trabajando en medios alcalinos conteniendo cloruros, una dependencia del mecanismo de actuación de dicho ión con el pH, tal que, a pHs bajos la rotura del acero es debida a CBT, mientras que, a pHs muy alcalinos se debe al ataque localizado provocado por los cloruros.

En los ensayos de laboratorio, los medios agresivos utilizados para simular la fase acuosa del hormigón han sido diversos, teniendo en cuenta que los aceros pueden estar expuestos a diferentes condiciones como son: un hormigón carbonatado, un medio ambiente agresivo con cloruros, sulfatos, presencia de sulfuros, etc.

Se han realizado ensayos de aceros traccionados y embebidos en mortero (158), en disolución acuosa con pasta de cemento endurecida y triturada (159), en agua destilada (160), en ácido sulfúrico (161), en disolución de tiocianato amónico (162), en disoluciones carbonatadas (163), en medios alcalinos con y sin cloruros (159) (151) (164 - 167), y a pesar de que se han obtenido fracturas por CBT en algunos casos, muchos de estos medios agresivos sólo reproducen en parte la situación real de la armadura pretensada o se alejan sustancialmente, como es el ensayo con tiocianato amónico.

#### I.3.2.2 - MECANISMOS PROPUESTOS

Hasta el momento no existe un acuerdo en cuanto al tipo de mecanismo, así como las causas y la influencia del medio ambiente en el fallo de una estructura atribuido a CBT, puesto que en la mayoría de los casos la superficie de fractura observada contiene productos de corrosión de un proceso de disolución normal, lo cual dificulta el análisis de las fracturas.

Algunos autores (148) (168), atribuyen la causa de las fracturas por CBT del acero pretensado, fundamentalmente a un proceso de fragilización por hidrógeno, máxime cuando además se sabe, que al aumentar el contenido en carbono de un acero, aumenta su susceptibilidad a sufrir fenómenos de este tipo.

Otros como Cherry y Price (169), plantean que el hidrógeno adsorbido, solamente incide en el proceso de fractura, justo antes de alcanzar la carga máxima de rotura, y que la fisura hasta entonces se propaga esencialmente por un mecanismo de fractura dúctil.

Así, Elices (165) sugiere que aunque la etapa de propagación de la fisura puede ser debida a fragilización por hidrógeno, en la etapa de iniciación puede existir un mecanismo de disolución anódica.

Tanaka y colaboradores (170) han detectado procesos de disolución anódica en las fracturas debidas a CBT.

La gran mayoría de los ensayos realizados en laboratorio, han tratado de reproducir un tipo de fractura real. Sin embargo, a pesar de los muchos estudios realizados (152) (168), hasta el momento no se tiene una idea clara del problema. Las dificultades aparecen, al intentar simular las condiciones agresivas para una estructura pretensada en una situación donde el hormigón no está sano y el medio ambiente es húmedo y agresivo. Sin embargo no deben ser excluidos, mecanismos de fisuración combinados.

En los estudios realizados por Elices (165) (166) (156) (159), en medios alcalinos en presencia de cloruros, se definen dos regiones donde aparecen fenómenos de CBT dependientes del potencial, una a valores inferiores a  $-900$  MV (ECS) aproximadamente, para todos los valores del pH, la cual parece estar relacionada con la difusión del hidrógeno en el acero, por no depender del pH y estar situada en la zona de inmunidad en el diagrama de Pourbaix y por debajo de la línea de desprendimiento de  $H_2$ . La otra se sitúa a potenciales superiores a  $-600$  MV (ECS) aproximadamente, cuando el potencial se encuentra por encima del potencial de picadura, esta región se relaciona con un proceso de disolución, sin descartar la posible influencia, además, de la fragilización por hidrógeno una vez iniciada la grieta.

En los estudios realizados por otros autores (163) (171) en medios carbonatados, también se planteó que, al menos la propagación de la fisura, podía ser debida a fenómenos de fragilización inducida por la presencia del hidrógeno y que ésta era potencial dependiente.

### **I.3.3 - INCIDENCIA DE LA PRESENCIA DE LOS ANIONES SULFATO, CARBONATO Y BICARBONATO, EN LOS FENOMENOS DE CBT DE ACEROS**

#### **a. Medios alcalinos conteniendo sulfatos**

Como se ha mencionado en el capítulo I.2.3, el ión sulfato es capaz, en determinadas condiciones, de provocar corrosión localizada. A pesar de que dicho ión se puede encontrar en la fase acuosa del hormigón y de haberse detectado fallos de CBT en presencia de iones sulfatos (147), su estudio a nivel de laboratorio no ha sido prácticamente considerado.

Rehm y colaboradores (147) analizando el fallo ocurrido en pretensado, encontraron en los productos de corrosión de las áreas cercanas a la zona de la fractura, la presencia de cloruros y sulfatos, estando este último en mayor proporción, los cuales provenían de un aditivo añadido al agua de amasado. Al observar la superficie de fractura de los aceros rotos, se encontraron una zona inicial de la fisura, de hasta unos  $0.1$  mm. de profundidad, de tipo intergranular, contigua a los productos de corrosión depositados sobre la superficie del acero y una zona hacia el interior de fractura frágil debida a la fragilización inducida por el hidrógeno que se forma en las reacciones de corrosión.



De los ensayos realizados en laboratorio por estos mismos autores (147) con alambre de pretensado en disoluciones conteniendo  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SCN}^-$ , concluyen que el comportamiento de los aceros es más desfavorable en los ensayos en condiciones alcalinas, respecto de los ensayos en disoluciones neutras. Encontrándose siempre la fractura en las disoluciones alcalinas, como consecuencia del comienzo de una grieta por corrosión con depósitos de productos de corrosión en sus alrededores donde la alcalinidad de la grieta se reduce, según ellos. Destacan que los fallos encontrados se producían fundamentalmente en presencia del  $\text{SCN}^-$ , y que el proceso se encontraba favorecido por la presencia de cloruros y fundamentalmente de sulfatos.

Gilchrist y Narayan (172) trabajando con alambres de acero eutectoide en diferentes medios, determinan que el sulfato provoca fracturas intergranulares a bajos pHs (2-3), y proponen que dichos fallos ocurren por un mecanismo de fragilización por hidrógeno, cuando se polariza catódicamente a potenciales inferiores de  $-0.5\text{V}$  (ECS), respecto del potencial libre de corrosión y mediante un mecanismo de disolución anódica (camino activo), cuando se polariza anódicamente a potenciales superiores a  $200\text{ mV}$  (ECS).

Eickmeyer (164) plantea que el crecimiento de una fisura inducida por corrosión de los aceros de alta resistencia en disoluciones saturadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $\text{pH} = 12,1 - 12,5$ ) se observa solamente cuando la concentración del ión despasivante (sulfato) excede un valor crítico, el cual depende de la intensidad de la carga mecánica aplicada.

Gouda y colaboradores (167), trabajando en un medio alcalino ( $\text{pH} = 12,1$ ), demuestran que el proceso corrosivo se intensifica cuando el acero se encuentra tensionado en presencia de iones agresivos, como el  $\text{SO}_4^{2-}$ , respecto de un acero no tensionado.

#### b. Medios carbonatados

Como también se ha mencionado en el capítulo I.2.4, existen otras condiciones agresivas, como es el caso del acero embebido en un hormigón carbonatado, que contiene en su fase acuosa, entre otros, a los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

Numerosos han sido los estudios realizados en medios conteniendo dichos iones (173)(174)(123)(176), sobre todo a partir del fallo en servicio en tuberías de conducción en U.S.A., donde se puso de manifiesto el posible inicio de la

grieta, tanto para aceros de bajo contenido en carbono no aleados, o de baja aleación, debido a la presencia de carbonatos (173). Parkins y colaboradores (176) han demostrado que disoluciones de carbonatos y/o bicarbonatos son capaces de propiciar fenómenos de corrosión bajo tensión en tuberías de acero.

Algunos autores (173)(174)(123) han determinado la existencia de un fenómeno de corrosión bajo tensión intergranular, en aceros dulces, limitado a un rango de potenciales crítico, el cual se encuentra en la región donde subsisten una alta densidad de corriente de disolución, con una pequeña densidad de corriente de pasivación, siendo éste el rango de potenciales donde la película adherente que se forma contiene una mayor proporción de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). También encontraron que a potenciales más negativos ocurría una corrosión transgranular, relacionada con la formación de una película menos protectora con mayor contenido de  $\text{FeCO}_3$ , y a potenciales más negativos aún, encontraron fragilización por hidrógeno, debida a la fuerte evolución de este elemento y posterior difusión en la red de átomos del acero. A potenciales menos negativos del rango crítico, no detectaron fenómenos de fisuración, lo cual está relacionado con la formación de una película de óxido de mayor valencia ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). La mayor parte de los ensayos fueron hechos en disoluciones muy concentradas de  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$  y en un rango de temperaturas entre 20 y 90°C.

Lunarska (177) trabajando con tuberías de acero de baja aleación en diferentes medios agresivos, encontró que la absorción de hidrógeno por los aceros tiene lugar tanto para una polarización catódica como anódica, y determinó que ocurre una fuerte absorción especialmente en medios carbonatados ( $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$ ) en la región activa-pasiva de potenciales, concluyendo que el hidrógeno produce fragilidad en el acero cuando se trabaja en estas condiciones.

También se han realizado algunos ensayos de corrosión bajo tensión del acero pretensado en medios carbonatados. Así Gilchrist (178), realizó los ensayos en disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$  sin y con adición de  $\text{H}_2\text{S}$ , encontrando un fenómeno de CBT a potencial libre de corrosión en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ ; sin embargo en ausencia de  $\text{H}_2\text{S}$  no detectó dicho fenómeno, detectando solamente fenómeno de fragilización por hidrógeno, cuando trabajaba a potenciales inferiores a -900 mV (ECS).

Kaesche (179) trabajando con aceros de pretensado (endurecidos en frío, templados y revenidos) en diferentes medios (pH = 7 - 12,6), mediante ensayos de tracción lenta,

no encontró indicios de CBT en las disoluciones no carbonatadas ( $\text{pH} = 12,6$ ), sin embargo encontró CBT en disoluciones parcialmente carbonatadas ( $\text{pH} = 9,5$ ) y en ausencia de oxígeno, en un pequeño rango de potenciales para los aceros templados y revenidos. No observando en las condiciones ensayadas indicios de fragilización por hidrógeno.

Alonso y colaboradores (163)-(269), trabajando con acero de pretensado en medios carbonatados, encontraron que el acero pretensado era susceptible de sufrir fallos por corrosión bajo tensión en disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$ , siendo esta potencial dependiente. Determinando entonces una concentración crítica de  $\text{NaHCO}_3$  (0.1 M) para la cual la susceptibilidad era máxima. Encontrando además, que la propagación de la fisura parecía relacionarse con un fenómeno de fragilización por hidrógeno.

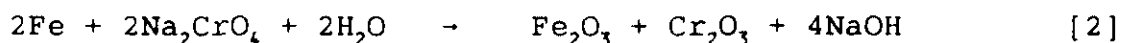
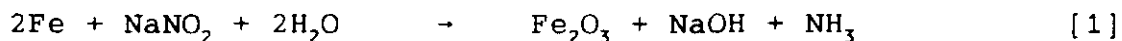
#### I.4 - LOS INHIBIDORES COMO METODO DE PROTECCION FRENTE A LA CORROSION DE ARMADURAS

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se agregan al electrolito en contacto con el metal, y que por uno u otro mecanismo disminuyen la velocidad de corrosión.

Su eficacia depende:

- Del tipo de metal a proteger.
- Del medio en el que opera el metal.
- De las condiciones en las que se opera: pH, temperatura, etc.
- De la concentración a la cual se encuentre, ya que si está por debajo de la crítica puede dar lugar a un aumento de la velocidad de corrosión.

En el caso de los inhibidores anódicos del acero, el control de la reacción anódica se atribuye a la formación de una capa protectora sobre el metal, cuyo espesor aumenta en forma logarítmica y desciende a un valor muy bajo la velocidad de corrosión, el efecto de la formación de esta capa es proporcionar una elevada resistencia en el proceso de la reacción anódica. Entre los inhibidores anódicos se pueden citar, los que incluyen aniones oxidantes como cromatos y nitritos, cuyo mecanismo de actuación propuesto, en medios alcalinos y neutros, según bibliografía (180), es el siguiente:



En el primer caso el amoníaco, que es soluble, contribuye ligeramente junto con la NaOH al mantenimiento de las condiciones alcalinas. En el segundo caso el óxido crómico queda incorporado a la película en su crecimiento.

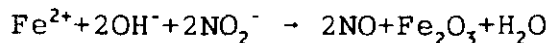
Los inhibidores de corrosión han sido utilizados en la práctica como método de protección de las armaduras, para lo que son adicionados al hormigón como aditivos, en el agua de amasado (181 - 183).

#### I.4.1 - EL EMPLEO DEL $\text{NO}_2^-$ COMO INHIBIDOR DE LA CORROSION

Los nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ) son los inhibidores más estudiados en la corrosión de armaduras, ya que no alteran significativamente las propiedades físico-químicas del hormigón (resistencias mecánicas, tiempo de fraguado, etc.) (184) siempre que se añadan en proporciones inferiores al 3-4 % en peso de cemento. Como inhibidor anódico, sus propiedades han sido estudiadas ampliamente tanto en medios neutros como alcalinos (66) (186) (187).

Algunos autores (188) (189) recomiendan la utilización del  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  sobre el  $\text{NaNO}_2$ , porque mejora la consistencia del hormigón, ya que introduce más iones calcio en el sistema, reduciendo así la acción expansiva del ión sodio.

Se han propuesto diversos mecanismos de actuación de los nitritos sobre el proceso de pasivación de la corrosión de armaduras, entre ellos destacan el propuesto por Rosemberg y Gaidis, que señalan que los nitritos reaccionan con los iones ferrosos según el siguiente proceso:



Inozentzev y Ratinov (190) proponen que los nitritos aceleran el fraguado en las primeras etapas y protegen las armaduras contra la acción corrosiva de los cloruros. Ratinov y colaboradores (191) señalan que para relaciones  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2/\text{CaCl}_2$  iguales a 1, la inhibición puede ser muy eficaz. Rosemberg y colaboradores (192) proponen que utilizando relaciones  $\text{NO}_2^-/\text{Cl}^-$  iguales a 2, la corrosión provocada por los iones cloruros puede no llegar a iniciarse, cuando el hormigón se encuentra sumergido en una disolución saturada de NaCl.

J.A. González , C. Andrade y C. Alonso (187) (193) (194) encuentran que los nitritos son inhibidores efectivos contra la corrosión del acero provocada por la presencia de cloruros o la carbonatación del hormigón. Incluso cuando no se puede evitar completamente el ataque, lo reduce considerablemente alargando la vida en servicio de la estructura. Estando su efectividad en dependencia de la relación a la cantidad del  $\text{Cl}^-$  presente y de la humedad ambiental.

C. Alonso ( 21 ) determinó que una concentración alrededor de un 3% de inhibidor, en relación al peso del cemento, era suficiente para inhibir o retardar la corrosión de las armaduras en un hormigón carbonatado. Este mismo autor (37), ha encontrado que una relación  $[\text{NO}_2^-] / [\text{Cl}^-] = 1$  es eficaz para retardar o eliminar el efecto perjudicial del cloruro cuando éste se adiciona en el agua de amasado, dependiendo también del tipo de cemento empleado. Ahora bien, cuando el cloruro difunde del exterior, se ha visto (38) que retarda el proceso de corrosión, pero una vez superado el límite crítico en las cercanías de la armadura estas empiezan a corroerse.

Actualmente ha surgido una fuerte controversia en cuanto al uso de inhibidores anódicos de la corrosión de armaduras, esencialmente nitritos, en la que se discute sobre el hecho de que dosis insuficiente de inhibidor, aunque disminuyan el área atacada, pueden sin embargo localizarla de forma más intensa en algunos puntos (195).

#### I.4.2 - EMPLEO DE INHIBIDORES EN LA CORROSION BAJO TENSION

El empleo de inhibidores para prevenir los fallos de corrosión bajo tensión ha sido poco usual, debido fundamentalmente al desconocimiento sobre la eficacia inhibidora de una sustancia determinada y/o al mecanismo de actuación de dicho compuesto.

Se ha sugerido (196), que los inhibidores frente a éste fenómeno actúan mediante uno de los mecanismo siguientes:

- a) Cambiando el balance crítico entre actividad/pasividad
- b) Actuando sobre la posible acción de una celda galvanica local
- c) Desplazando el potencial a valores no críticos
- d) Evitando la entrada de hidrógeno al metal

De la bibliografía revisada, no se ha encontrado referencias sobre el uso del nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) como inhibidor de la corrosión bajo tensión.

Sin embargo, sí ha sido determinado el efecto inhibidor de determinados compuestos. Así, Jaberí (197) encuentra que los  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{NaOOC}_6\text{H}_5$  reducen la velocidad de propagación de la fisura e incrementan el valor de  $K_{\text{Isc}}$  para aceros de alta resistencia en medios acuosos, actuando como inhibidores anódicos de adsorción. Parkins (196), encuentra que la adición de  $\text{KAsO}_2$  inhibe el fenómeno de la corrosión bajo tensión en aleaciones de Latón, trabajando en agua destilada.

Todos estos autores en general consideran necesario el empleo de concentraciones de inhibidor superiores para prevenir un fallo de CBT, que las necesarias para evitar una corrosión general (198).

#### **I.5 METODOS ELECTROQUIMICOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION DE ARMADURAS**

Uno de los principales problemas para la aplicación de las técnicas electroquímicas al estudio de la corrosión de las armaduras embebidas en hormigón, es la complejidad de éste como electrolito, ya que está contenido en una estructura rígida, con relativamente baja difusión al agua y al oxígeno, siendo su elevada resistencia eléctrica la principal dificultad, para medir directamente sobre la armadura. Estas dificultades hacen que las técnicas electroquímicas habituales no hayan tenido una gran difusión en este campo concreto de la corrosión. No fue hasta 1959, en que se comenzaron a aplicar técnicas electroquímicas en probetas de hormigón armado (199 - 201). Dando lugar a una rama de la electroquímica aplicada que ha sido estudiada posteriormente por numerosos autores (202-204). Algunas técnicas se han empezado a usar de una forma más amplia en los últimos años en laboratorio y ya se están intentando aplicar algunas de ellas directamente in situ.

Las mayores dificultades de las técnicas gravimétricas clásicas, son que al ser integrales, proporcionan una velocidad media de ataque, relativa a un cierto espacio de tiempo y necesita un gran número de probetas para conocer la evolución del proceso. Además de que para los materiales que presentan una elevada resistencia óhmica, como es el caso del hormigón, gravimétricamente se dificulta la determinación de la velocidad del ataque, mientras que electroquímicamente se puede llegar a una estimación en tiempos más cortos y reduciendo considerablemente el número de probetas a ensayar.

Al aplicar las técnicas electroquímicas se induce una perturbación al sistema, si dicha perturbación es producto de una polarización grande se puede producir una alteración irreversible del equilibrio, invalidándose la probeta para medidas posteriores, la técnica es entonces destructiva. Sin embargo otros métodos utilizan polarizaciones tan pequeñas, que el electrodo no se altera prácticamente en el proceso de medida, lo que permite obtener en una misma probeta, la evolución del proceso de corrosión con el tiempo, estas son las llamadas técnicas no destructivas.

Las técnicas más frecuentemente aplicadas al hormigón o a sistemas que lo simulan son: el Registro del Potencial de Corrosión, Curvas de Polarización, Resistencia de Polarización y Medida de Impedancia con corriente alterna. En la última década se han comenzado a aplicar otras técnicas como el registro del ruido electroquímico (205) (206), el análisis de armónicos (207), así como métodos culostáticos (208).

Se van a desarrollar aquí solamente, aquellas técnicas que se han empleado en la presente Tesis Doctoral, aunque las condiciones de su aplicación sólo se describirán en la fase experimental.

#### **I.5.1 - REGISTRO DEL POTENCIAL DE CORROSION**

Kaesche (200) fue el primero en utilizar esta técnica de medida de potenciales a lo largo del tiempo para un acero embebido en hormigón. Posteriormente Berthier (209) la aplicó para un acero sumergido en una disolución de hidróxido de calcio.

El uso de la medida del Potencial de Corrosión, como control de la misma, tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva y de fácil aplicación, no precisando para su aplicación de equipos caros y complicados. Presenta la desventaja de que sólo da una idea relativa y aproximada del proceso de corrosión que tiene lugar sobre la armadura, y no se obtiene de su registro ningún dato cuantitativo, por lo que no informa sobre la cinética del proceso que está ocurriendo.

#### **I.5.2 - RESISTENCIA DE POLARIZACION**

La resistencia de polarización, como técnica que permite la estimación de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en un medio, fue descrita por Stern y Geary (210), pero los precursores del método en su forma actual, fueron Wagner y Traud (211). Stern y Geary lo aplicaron a la medida de la corriente

de intercambio de sistemas en equilibrio, y a la velocidad de ataque de sistemas que se corroen, y posteriormente a casos en los que una corriente límite o un fenómeno de pasivación, controlen el proceso de corrosión (212).

La estimación de la velocidad de corrosión instantánea, utilizando corriente continua, se realiza partiendo de la sencilla medida de la variación del potencial con la intensidad, en el entorno del potencial de corrosión, y a la relación de ambas se le conoce con el nombre de "Resistencia de Polarización"  $R_p$ .

$$R_p = \Delta E / \Delta I, \text{ siempre que } \Delta E \leq \pm 10-20 \text{ mV del } E_{\text{corr}}.$$

La intensidad de corrosión, se calcula a partir de la resistencia de polarización mediante la siguiente fórmula:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \approx B \frac{\Delta I}{\Delta E}$$

siendo

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3 (b_a + b_c)}$$

Donde B es una constante, que varía entre límites muy estrechos y según Stern Y Weisert (213) entre 0.013 y 0.052 Volt, siendo excepcionales los sistemas metal-medio que presentan valores de B, por encima o por debajo de estos límites.

En los casos en los que se hace difícil la determinación exacta del valor de la constante B, puede usarse un valor intermedio de  $B = 0.026 \text{ Volt}$ , de tal forma que el error cometido, estaría dentro de un factor de dos.

En los últimos años, numerosos autores han discutido las limitaciones de esta sencilla fórmula (214) (215) y han propuesto modificaciones (216) (217) que mejoran su exactitud y el cálculo o deducción de B (218) (219), la mayoría de los investigadores la usan en sus cálculos, en su expresión más simple habiéndose patentado numerosos sistemas y aparatos, que permiten la medida de la velocidad de corrosión instantánea en instalaciones industriales con electrodos específicos.



Con esta técnica, es posible conocer la velocidad instantánea en cada momento del ensayo, si se realiza la integración de las curvas resultantes, al representar los valores de intensidad de corrosión total,  $i_t$ :

$$i_t = \int_0^t I_{corr} dt$$

esta intensidad de corrosión total se puede introducir en la fórmula de Faraday y convertirla en  $\text{mg/cm}^2$  (pérdida de peso electroquímica) y comparar con las pérdidas por gravimetría; siendo además un punto de contraste para aceptar la fiabilidad de la técnica.

Andrade (220), en 1973 aplicó por primera vez la resistencia de polarización en probetas de hormigón armado, llegando a una relación semicuantitativa entre las indicaciones de  $R_p$  y las observaciones visuales. La aplicación de esta técnica en probetas de hormigón armado tropieza con muchas dificultades, así, la elevada resistividad del medio introduce una elevada caída óhmica (R.I.) en las medidas, que exige, su evaluación indirecta o la utilización de potencióstatos que la eliminen instrumentalmente, ya que sino se pueden obtener valores sobreestimados de la  $R_p$ , porque:

$$R_p \text{ medida} = R \text{ óhmica} + R_p \text{ real}$$

y la intensidad de corrosión calculada, será más pequeña que la real.

Por otro lado, la imposibilidad práctica de medir experimentalmente en el hormigón la constante B de la fórmula de Stern, obliga a estimarla por vías indirectas.

Posteriores trabajos de Andrade y González (221), llegan a superar las dificultades aludidas, encontrando una relación cuantitativa aceptable entre las estimaciones electroquímicas y las gravimétricas. Debido a los buenos resultados obtenidos, otros autores han usado la resistencia de polarización en probetas de hormigón armado (222) (223).

Actualmente gracias a sus indicaciones, se ha podido conocer la influencia en la velocidad de corrosión de armaduras, de variables como: el tipo de cemento, su proporción en el hormigón y la acción de los cloruros (224), la influencia de la humedad relativa ambiental, los mecanismos de despasivación por carbonatación del hormigón, la corrosión del acero galvanizado (225) y se han hecho estimaciones en los errores cometidos por la técnica, cuando se aplica a bajas determinaciones de la

velocidad de corrosión (226). La Técnica también se hace aplicable a aceros en disoluciones, que simulan la fase acuosa encerrada en los poros del hormigón.

En la actualidad, es posible determinar la intensidad de corrosión de las armaduras en grandes estructuras de hormigón armado (vigas, tableros de hormigón), mediante la aplicación de la técnica de Resistencia de Polarización gracias a los trabajos de S. Feliú y colaboradores (227) (228), a través de los cuales se hacen las correcciones necesarias, teniendo en cuenta la superficie de la armadura sobre la que actúa la señal en continua que se aplica, para la determinación correcta de la intensidad de corrosión de dichas armaduras.

### I.5.3 - CURVAS DE POLARIZACION

La llamada curva de polarización es la expresión gráfica de la función potencial vs. la intensidad de corriente.

El trazado de estas curvas, ampliamente usadas y conocidas, proporcionan información tanto sobre la intensidad de corrosión (método de intersección) y la morfología del proceso: corrosión generalizada o localizada.

La tendencia hacia el estado pasivo de un metal, se puede poner de manifiesto por el trazado característico de la rama anódica de las curvas de polarización de los materiales pasivables (229) (230), cualidad que hace posible, a su vez, una estimación electroquímica de la susceptibilidad a los diversos tipos de ataque localizado, que se presentan frecuentemente ligados al estado pasivo, tales como:

- Ataque por picaduras, y/o por resquicios (231).
- La corrosión intergranular, la cual ha sido estudiada más ampliamente en el caso de los aceros inoxidables austeníticos, en los cuales se ha establecido que el ataque puede ser producido debido a la segregación de solutos (Si, S ó P) (232), ó a la precipitación en los límites de grano de fases ricas en cromo, lo cual conlleva a un empobrecimiento en las regiones vecinas de ese elemento. Entre los ensayos propuestos para la determinación de la susceptibilidad a la corrosión intergranular de los inoxidables está el de Pourbaix y Vandervelden (233) que es potenciodinámico.

- La Corrosión Bajo Tensión, siendo uno de los primeros métodos propuestos para la susceptibilidad de los metales a sufrir este tipo de ataque. Parkins (234), es el autor que lo propone.

Estas técnicas de ensayo son cualitativa o semicuantitativas, ya que lo que interesa realmente es una estimación de la susceptibilidad de los materiales a sufrir tales tipos de ataque. El gran inconveniente es su carácter destructivo.

Las curvas de polarización en la corrosión de armaduras, fueron aplicadas por primera vez por Kaesche (199), Baumell y Engell (201) sobre armaduras en probetas de mortero endurecidas, con y sin diferentes adiciones de compuestos agresivos. Después ha sido una técnica muy usada tanto en probetas de hormigón armado (183) (185), como en aceros sumergidos en disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  saturadas (235). Desde entonces, las curvas de polarización se han usado para comparar los efectos de los diferentes aditivos del hormigón (236).

#### I.5.3.1 - EMPLEO DEL LAS CURVAS DE POLARIZACION PARA LA DETERMINACION DEL ATAQUE LOCALIZADO (PICADURAS Y EN RESQUICIO)

Permiten estimar la susceptibilidad de los materiales metálicos a un ataque por picaduras o corrosión en resquicios, casos en los que la pérdida de peso casi no tiene validez, mientras que sí lo tiene, la presencia o ausencia de un cierto grado de susceptibilidad a estos tipos de ataques.

S. Brennert (237) (238), aportó la idea básica de la que se derivan los métodos electroquímicos de evaluación de la susceptibilidad al ataque localizado, esta idea se podría expresar como el valor del potencial de electrodo, al cual se manifiesta el ataque local.

Los potenciales críticos de corrosión por picaduras reciben diversos nombres en la bibliografía sobre el tema, Smialowska y Czachor (239) del análisis de los potenciales característicos de la corrosión por picaduras y de los resultados experimentales, concluyen la existencia de dos potenciales característicos, que denominan "potencial de nucleación de picaduras" ( $E_{np}$ ) y "potencial crítico de picaduras" ( $E_{cp}$ ). Donde  $E_{np}$  indica el límite por encima del cual se inicia la formación de picaduras, mientras que  $E_{cp}$  es el límite por debajo del cual, el metal permanece pasivo. Valores intermedios entre  $E_{cp} < E < E_{np}$ , no permiten la formación de nuevas picaduras, pero sí el desarrollo de las ya existentes.

Los métodos electroquímicos para la determinación de los potenciales característicos de picadura resumidos en el trabajo (239) son los siguientes:

1. Registro de la curva de Polarización anódica  $E$  vs.  $I$ , método potenciodinámico (figura 20a y 20b).
2. Registro de la curva de Polarización anódica,  $E$  vs.  $I$ , método Intensiodinámico (figura 20c y 20d).
3. Registro de los cambios de potencial con el tiempo, a corriente constante (figura 20g y 20h).
4. Registro de los cambios de corriente con el tiempo, a potencial constante. Existen dos formas, en dependencia del potencial característico a determinar ( $E_{np}$  o  $E_{cp}$ ).
  - a) Registro de  $I$  vs.  $t$ , trabajando a diferentes potenciales constantes, usando para cada ensayo (curva) una superficie nueva. Determinándose el valor de  $E_{np}$ .

Cuando el potencial es menor que  $E_{np}$ , la densidad de corriente decrece con el tiempo y la superficie del metal se mantiene pasiva, por otro lado si el potencial es mayor que  $E_{np}$ , habrá un incremento de la densidad de corriente debido a que el metal es susceptible de sufrir ataque por picaduras (figura 20e).

- b) Registro de  $I$  vs.  $t$ , trabajando a diferentes potenciales constantes, precedido por una activación de la muestra a un potencial anódico alto ( $E > E_{np}$ ), de forma que se propicie la nucleación de las picaduras. Determinándose el valor de  $E_{cp}$ . Cuando el potencial es menor que  $E_{cp}$ , la densidad de corriente decrece con el tiempo, pasivándose la picadura, por otro lado si el potencial es mayor que  $E_{cp}$ , la densidad de corriente se incrementa con el tiempo, ocurriendo la propagación de las picaduras existentes (figura 20f).

Smialowska y Czachor (239) determinaron que el método 4a es el que da un valor más exacto del potencial de nucleación ( $E_{np}$ ), mientras que para la determinación del potencial crítico de picaduras ( $E_{cp}$ ) se pueden usar los métodos 4b, 3a y 3b. La ventaja de determinar el  $E_{np}$  por este método es la precisión del valor obtenido, el único inconveniente es el tiempo que se consume, ya que para potenciales cercanos al  $E_{np}$  dicho tiempo (tiempo de inducción) puede llegar a ser muy grande.

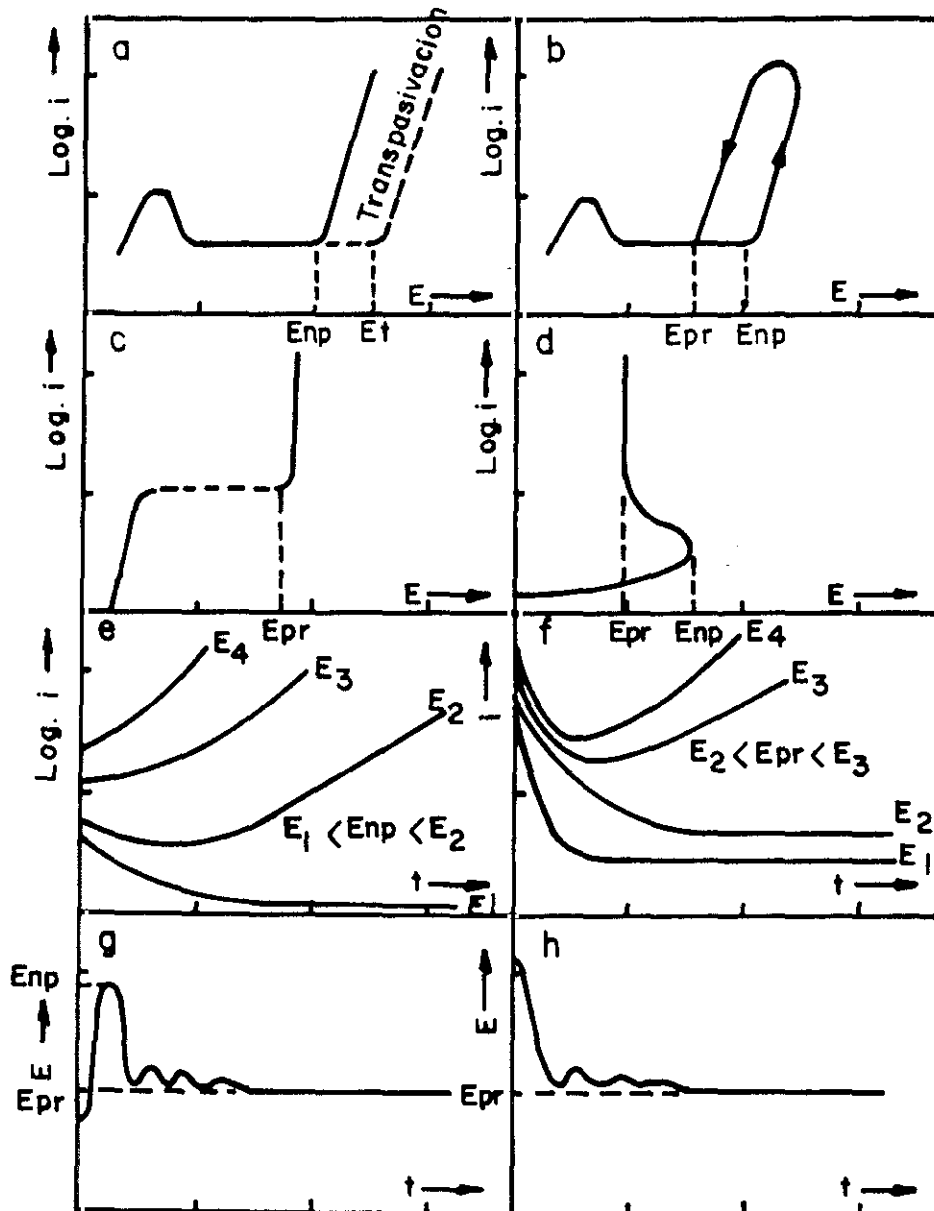


Figura 20.- Representación de los diferentes métodos utilizados para determinar los potenciales críticos de ataque por picaduras.

- (a) y (b) . Métodos potenciodinámicos. El (b) con trazado de la curva de retorno.
- (c) y (d) . Métodos Intensiostático e Intensiodinámico, respectivamente.
- (e) y (f) . Registro  $i$  vs.  $t$  a potencial constante, sin y con previa polarización a  $E > E_{np}$ .
- (g) y (h) . Registro del  $E$  vs.  $t$  a una densidad de corriente constante.

## I.6 - METODOS DE ESTUDIO DE LA CORROSION BAJO TENSION

Son varios los métodos utilizados para determinar si un metal o aleación es susceptible o no de sufrir Corrosión Bajo Tensión en un medio ambiente específico, los cuales se pueden agrupar en Métodos Físicos y Métodos Electroquímicos.

### I.6.1 - METODOS FISICOS PARA EL ESTUDIO DE LA CBT

Estos métodos parten de la idea de poder relacionar los datos que se obtienen en laboratorio con la experiencia en servicio de dichos materiales, lo cual apunta hacia la necesidad de realizar ensayos que simulen muy de cerca una situación práctica, especialmente respecto al tipo de material, el medio ambiente y la forma de aplicación de la carga. De esta forma se puede llegar a predecir el comportamiento de un metal o aleación en servicio.

Las muestras a ensayar pueden ser pulidas o pre-agrietadas, dependiendo del factor o etapa que se quiera estudiar, con esta última se acortan los períodos de ensayo y se hacen más reproducibles los resultados, ya que se elimina el proceso de iniciación de la fisura y se puede medir más fácilmente la velocidad de crecimiento de la misma.

Los métodos de ensayo teniendo en cuenta los diferentes sistemas de aplicación de la carga (240) son los siguientes:

#### a. Ensayos de carga constante

Estos ensayos son los más representativos de las condiciones de trabajo reales, en las que existe una carga externa aplicada. La mayor o menor susceptibilidad del metal a la CBT se mide por la relación entre la carga de rotura en el medio estudiado y la correspondiente en un medio inerte.

Son los más sencillos pero pueden dar un resultado equivocado, ya que este ensayo no distingue las etapas de iniciación y propagación de la fisura.

Cuando las probetas son lisas, el tiempo de rotura es la suma del tiempo requerido para los dos procesos.

Si para una aleación dada no se dan las condiciones necesarias para que se inicie la grieta, se obtiene un tiempo indefinido lo que no quiere decir, que dicha

aleación no sea susceptible de sufrir CBT. Aunque aplicando la mecánica de fractura y partiendo de probetas prefisuradas se puede estudiar la propagación de fisuras en un ensayo a carga constante.

b. **Ensayos de deformación total constante**

Estos ensayos son más representativos de las condiciones de servicio de piezas conformadas en frío y sometidas a tensiones residuales. Es muy útil para comparar los materiales, desde el punto de vista de su resistencia a la CBT, según sus tiempos de fallo para una tensión dada. Los problemas con este método están relacionados con la mala reproducibilidad de la tensión aplicada.

c. **Ensayos a velocidad de deformación constante**

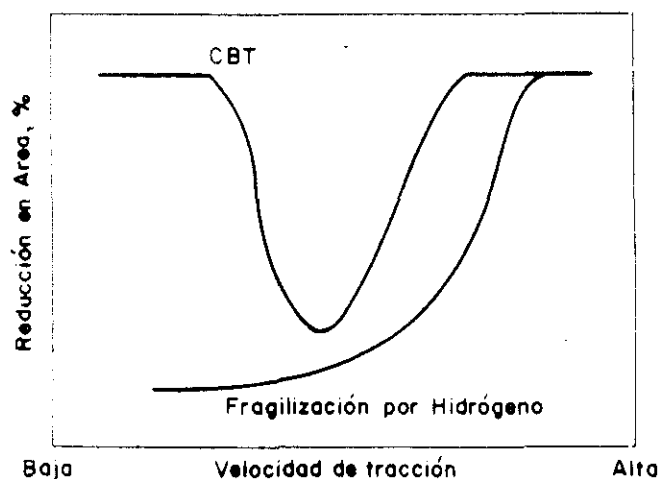
En estos ensayos, a las muestras sometidas a esfuerzo de tracción, se les lleva a rotura mediante la aplicación de una velocidad de tracción constante. El más usado es el propuesto por Parkins, (241) en el cual la velocidad de tracción más habitual es la de  $10^{-6} \text{ seg}^{-1}$  (262). Con este método se eliminan las desventajas de los anteriores, ya que la fisura comienza a propagarse desde el primer momento en que el material comienza a deformarse y siempre se llega hasta la rotura, ya sea por un mecanismo dúctil o por CBT, siendo el tiempo de duración del ensayo menor que en los casos anteriores.

Al analizar la superficie de fractura obtenida mediante microscopía electrónica, se puede determinar el mecanismo que llevó a la fisuración del material.

Es un ensayo muy severo, capaz de detectar tendencias a CBT incluso en aleaciones poco susceptibles. El grado de susceptibilidad a la CBT se puede caracterizar mediante la comparación de parámetros tales como: el tiempo de rotura, elongación hasta rotura, reducción de área, carga máxima, área de la curva tensión-elongación; entre los obtenidos en el medio objeto de estudio y un medio inerte, ya que los fenómenos de CBT tienen una gran influencia sobre las propiedades mecánicas de los metales o aleaciones.

Sin embargo la velocidad de tracción a emplear es crítica, como se deduce de la figura 21, ya que si la velocidad de tracción que se usa es muy rápida, puede ocurrir una fractura dúctil del material antes de que tengan lugar las

reacciones de corrosión necesarias, y si es muy lenta, puede ocurrir que la velocidad de repasivación del metal sea más rápida que el tiempo de exposición del metal desnudo, dando lugar a una fractura dúctil también.



**Figura 21.-** Representación esquemática del efecto de la velocidad de tracción.

Velocidades de tracción rápidas ( $V.T. = 10^1 \text{ sg}^{-1}$ ) son aplicables para el estudio de velocidades de repasivación de un metal.

#### I.6.2 - METODOS ELECTROQUIMICOS DE ESTUDIO DE LA CBT

Estos métodos han sido utilizados para predecir, cuando un metal o aleación es susceptible o no de sufrir CBT en un medio agresivo específico.

Como se ha señalado (242), la CBT involucra una reacción electroquímica heterogénea que consta de varias etapas. Una de las posibles es la disolución anódica, la cual en numerosos sistemas es una etapa de velocidad controlante, siendo a la vez potencial dependiente y según algunos autores requiere de una determinada intensidad a medida que la grieta crece (243). La evaluación de dicha intensidad, puede hacerse mediante técnicas electroquímicas, los métodos más usados son los siguientes:



a) Caída de corriente.

En este método se asume que la susceptibilidad a la CBT, está relacionada con la cantidad de corrosión, que ocurre después de la rotura de la capa pasiva, en la punta de la fisura y antes de que ésta se repasive de nuevo, es decir, vendrá caracterizado por la transición activa-pasiva en la superficie del metal desnudo expuesto al medio agresivo. La densidad de corriente involucrada en el proceso de disolución del metal, debería disminuir con el tiempo (244).

Cuando se han hecho estudios del transitorio de la densidad de corriente necesaria para la repasivación, se ha encontrado (245) que hay una rampa de velocidad de repasivación ( $\log i / \log t = -0.5$ ) para lo cual ocurre CBT, sin embargo, comprobaron que esta condición electroquímica es necesaria pero no suficiente. A velocidades de repasivación altas ( $\log i / \log t = -1$ ), usualmente existen condiciones de inmunidad. Tampoco ocurrirá CBT, a bajas velocidades de repasivación y altas densidades de corriente, debido a que son condiciones muy activas.

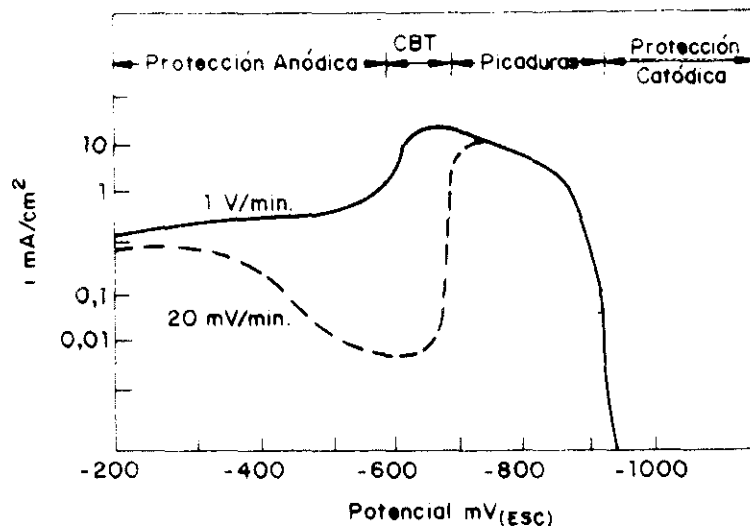
Este método puede ser aplicado, tanto tensionando al acero como sin tensionarlo. Cuando no se tensiona es necesario que la superficie del metal se encuentre libre de óxidos (247), y tensionando requiere el empleo de una velocidad de tracción rápida del orden de  $10 \text{ seg.}^{-1}$ , para que sea análogo a las condiciones de repasivación en el fondo de la fisura (246). En ambas situaciones es necesario conocer el rango de potenciales del sistema susceptible de sufrir CBT.

b) Polarización Potenciodinámica.

Parkins (234) (247), en sus estudios establece que a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas en sentido anódico, trazadas a velocidades de barrido rápida y lenta, se puede predecir el rango de potenciales, en el cual el metal es susceptible de fallar por Corrosión Bajo Tensión en un medio específico dado.

Esta técnica se basa fundamentalmente en la premisa de que las condiciones ambientales para que pueda ocurrir la Corrosión Bajo Tensión, corresponden a aquellas que promueven un balance crítico entre actividad y pasividad: actividad para mantener el crecimiento de la fisura y una inactividad relativa que asegure la geometría de la misma. Todo esto es partiendo de la hipótesis, que el mecanismo que controla la propagación de la fisura es por disolución, de forma tal que el vértice avance pasivándose sus costados.

Tras la comparación de las curvas de velocidad de barrido rápidas y lentas, se extraen los rangos comunes de potencial en los que puede existir riesgo de CBT, como se aprecia en la figura 22.



**Figura 22.-** Curvas de polarización donde se muestran los dominios del comportamiento dicho por las curvas.

La curva rápida indica regiones donde existe intensa actividad anódica y la curva lenta para indicar regiones de relativa inactividad.

Si las regiones existen y se cumplen en ellas una serie de condiciones según Parkins (234), sería posible definir, la susceptibilidad o no, del acero a sufrir Corrosión Bajo Tensión, en ese medio específico. Este autor considera que para estudiar la susceptibilidad, se deben realizar los siguientes pasos:

- Registro de la curva de polarización anódica a elevada velocidad de barrido (1000 mV/min).
- Si se detecta un pico anódico, repetir el ensayo a velocidad de barrido lenta (10 mV/min).
- Si la curva de polarización lenta muestra otro pico en una región diferente de potencial, verificar la relación:

$$\frac{\Delta I}{I_{lenta}}$$

donde  $\Delta I = I_{rápida} (I_r) - I_{lenta} (I_l)$ ,

si  $\Delta I/I_{lenta} > 1000$  e  $I_{rápida} > 1\text{mA/cm}^2$ , determinar donde la corrosión muestra una dependencia estructural.

- Si se cumple esta dependencia estructural de ataque, realizar los correspondientes ensayos de Corrosión Bajo Tensión, mediante la técnica de velocidad de deformación constante a los potenciales considerados como los de mayor riesgo.

c) Elongación de electrodo.

Este método fue propuesto por Hoar y colaboradores (248), se basa en la idea de un mecanismo de fisuración por disolución químico-mecánico. Se ha aplicado al análisis de algunos sistemas, en los que el metal era deformado potencioestáticamente bajo condiciones de velocidad de tracción intermedias ( $10^{-2}\text{seg}^{-1}$ ).

Más recientemente Hoar y Galvele (249) calcularon la densidad de corriente sobre la superficie del metal desnudo durante la deformación y encontraron una buena correlación entre las velocidades de propagación calculadas y las evaluadas de ensayos de CBT mediante observaciones metalográficas.

Galvele (250) mostró que la razón entre las densidades de corriente sobre el metal desnudo y el metal estático ( $A_r = i_b/i_s$ ) era un buen indicador de la morfología de la corrosión.

Este método supone la elección previa de la región de potenciales donde se quiere estudiar la susceptibilidad a la CBT. El registro de la densidad de corriente en estado estacionario al potencial de estudio, antes de la deformación ( $i_s$ ), y la densidad de corriente cuando el metal se encuentra traccionado al 10% de elongación ( $i_v$ ) permite predecir la velocidad de propagación  $V_p$  y la relación  $A_r$  mediante las siguientes ecuaciones:

$$i_y = (i_s \cdot A_s) + (i_b \cdot A_b)$$

$$V_p = i_b \frac{E_b}{Fd}$$

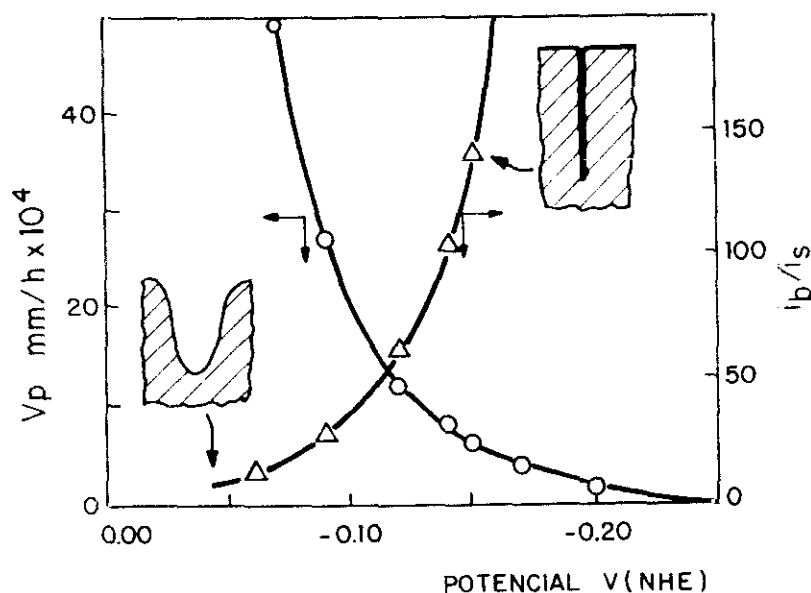
$$A_R = \frac{i_b}{i_s}$$

Si se determinan estos valores para varios potenciales de electrodo, se puede hacer un diagrama como se da en la figura 23, de susceptibilidad a la CBT.

El metal es susceptible en aquella región de potencial donde se cumplen las siguientes condiciones:

$$V_p > 10^{-10} \text{ m. seg}^{-1}$$

$$A_R > 10$$



**Figura 23.-** Representación de la velocidad de propagación y la morfología de la fisura calculadas de los experimentos de elongación de electrodo.

La ventaja o desventaja de la utilización de uno de los métodos electroquímicos descritos anteriormente respecto de los otros, está relacionado con el sistema estudiado, siendo la limitación principal en los tres métodos expuestos la definición de la velocidad mínima de corrosión para que ocurra la CBT (245) (251).

Zakrocmski y Parkins (244) en un estudio que hicieron de estos métodos en un sistema dado, señalan que cada uno tiene méritos sobre los otros para un propósito particular. Así las curvas de **polarización potenciodinámicas** es el método más simple para determinar el rango de potenciales donde la CBT es posible, el de las medidas de **caída de corriente** da una mejor indicación del valor de la velocidad de fractura y el método de **deformación de electrodo** potencioestático define más claramente el mecanismo.

Sin embargo los tres métodos dan velocidades de propagación de la fisura del mismo orden de magnitud.

#### I.6.3 - DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE PROPAGACION DE LA FISURA MEDIANTE MOVILIDAD SUPERFICIAL

Este método se basa en el mecanismo propuesto por Galvele (129) (130) de movilidad superficial como la causa de la CBT. A pesar de ser un mecanismo propuesto en los últimos años y que se encuentra aún por completar según opinión del autor, ha dado respuesta satisfactoria al contrastarlo con resultados experimentales de numerosos sistemas estudiados (130 - 132).

A través del mismo se pueden predecir velocidades de propagación de la grieta ( $V_p$ ), si se conoce: el valor de la tensión aplicada ( $\sigma$ ), la temperatura del metal (T) y el punto de fusión del contaminante superficial (mediante el cual se puede calcular el coeficiente de difusión superficial,  $D_s$ ), con la siguiente fórmula:

$$V_p = \frac{D_s}{L} \left[ \exp \frac{\sigma a^3}{KT} - 1 \right]$$

Además, es posible predecir nuevos sistemas, que puedan ser susceptibles o no de sufrir Corrosión Bajo Tensión, debido al medio ambiente.

#### I.6.4 - ESTUDIO DE LA PROPAGACION DE FISURAS APLICANDO LA MECANICA DE LA FRACTURA

La medida de la velocidad de propagación de fisuras y su relación con el factor de intensidad de tensiones  $K_I$ , es uno de los objetivos de la experimentación en la mecánica de la fractura.

La aplicación de la mecánica de Fractura al estudio de ciertos aspectos de la Corrosión Bajo Tensión se hace generalmente en ensayos de tipo estático: carga a deformación constante. En este sentido se han realizado experimentos de dos tipos (252), tomando siempre a  $K_I$  como variable.

El más sencillo (figura 24), consiste en aplicar una carga constante a probetas fisuradas y representar el factor de intensidad de tensiones  $K_I$ , frente al tiempo de rotura de la probeta y determinar el umbral (llamado  $K_{ISCC}$ ), por debajo del cual posiblemente no se produzcan roturas por Corrosión Bajo Tensión, donde el intervalo entre  $K_{ISCC}$  y la tenacidad de fractura del material,  $K_{IC}$ , indica el rango de susceptibilidad a la Corrosión Bajo Tensión.

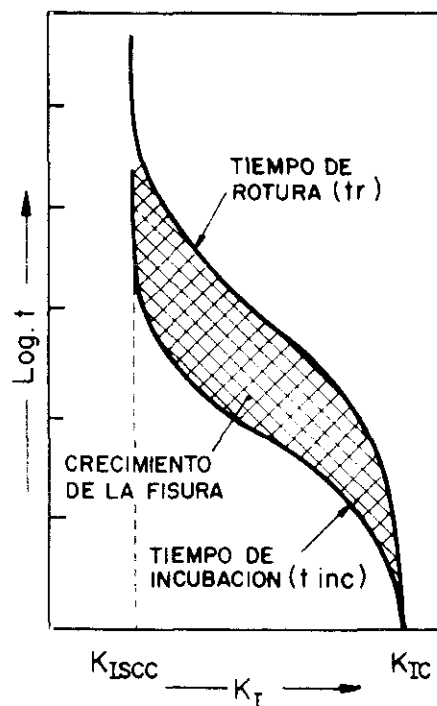


Figura 24.- Representación entre  $K_I$  y el tiempo de rotura del material por CBT.

El otro tipo de ensayo se basa en la determinación de la velocidad de propagación de la fisura  $da/dt$ , en función de  $K_I$ . Normalmente para aceros de alta resistencia, el aspecto de estas curvas es el de la figura 25 (253), donde se destacan tres regiones diferentes: en la primera, la velocidad de propagación depende mucho de  $K_I$ , en la segunda, prácticamente es independiente de  $K_I$  y representa un intervalo dentro del cual la cinética de crecimiento está controlada por un proceso químico y no por un estado tensional; y por último a valores de  $K_I$  próximos a  $K_{Ic}$ , depende otra vez fuertemente de  $K_I$ , ya que la cinética de crecimiento está controlada por factores mecánicos.

Los métodos empleados para determinar el tamaño de la fisura pueden ser (254): ópticos, de flexibilidad, o la medida directa sobre las paredes de la fisura tras provocar la fractura brusca de la probeta. Y los valores del factor de intensidad de tensiones de  $K_I$  en sólidos fisurados de geometría sencilla, se pueden calcular mediante expresiones matemáticas (252).

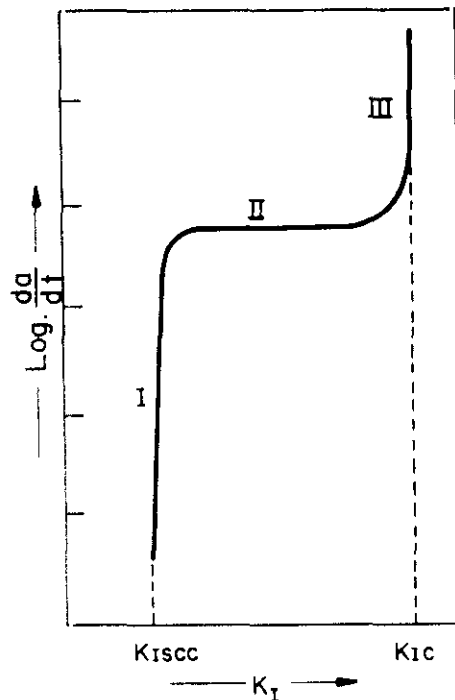


Figura 25.- Relación entre  $K_I$  y la velocidad de propagación de la fisura por CBT.

Recientemente Caballero y Elices (255) han hecho un estudio de algunos métodos para la medida de la velocidad de propagación de la fisura, en ensayos a velocidad de deformación constante en aceros para pretensado.

#### I.6.5-      **METODOS UTILIZADOS PARA DETERMINAR LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CBT EN ACERO PRETENSADO**

En los estudios de laboratorio realizados para determinar la susceptibilidad a la CBT del acero pretensado, de los métodos mencionados anteriormente, se han empleado más frecuentemente el de carga constante y el de velocidad de deformación constante (previa determinación del rango de potenciales donde es susceptible de producirse el fenómeno de CBT).

Puesto que se cree, que las roturas atribuidas en la práctica a la CBT (256), es debida al hidrógeno penetrado en el acero, como consecuencia de las reacciones de corrosión, es por lo que se ha desarrollado un método de evaluación para determinar la susceptibilidad a la CBT para el acero de pretensado, propuesto por la FIP (Federación Internacional del Pretensado) (162). Este método trata de reproducir un medio de bajo contenido en hidrógeno, para lo cual utiliza disoluciones de  $\text{NH}_4\text{SCN}$  al 20% en peso, a temperaturas de  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  de pH inicial = 4 y pH final = 7,5. Donde se aplica una carga constante al 80% de su carga de rotura, sobre una longitud de ensayo de 200 mm. Este tipo de ensayo revela claramente cualquier defecto superficial, donde la rotura es frágil y debida al hidrógeno, o sea, sirve para detectar la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno y está indicada para seleccionar el comportamiento de los aceros frente a este fenómeno.



## II. OBJETIVOS

El acero de pretensado embebido en el hormigón, generalmente se encuentra protegido contra la corrosión, debido a las características físicas y químicas del propio hormigón. Sin embargo, en la práctica se han detectado fallos en servicio de elementos estructurales de hormigón pretensado, tales como la rotura de la cubierta del Palacio de Convenciones de Berlín, tuberías de hormigón pretensado, tableros de algunos puentes pretensados, etc.

Dichos fallos por lo general se encuentran asociados a hormigones de mala calidad y a la presencia de un medio agresivo. De hecho en la mayoría de los casos tras la inspección posterior a la rotura se ha puesto de manifiesto la existencia de algún agente agresivo causante de la corrosión de las armaduras.

Como es conocido, la presencia de agresivos como el cloruro en las proximidades de la armadura, es una de las causas que provocan la ruptura local de la capa pasiva, y posterior propagación en profundidad del ataque. Sin embargo, no solamente el cloruro es un agente agresivo que desencadena el proceso de corrosión, a pesar de ser el más habitual y sobre el cual se ha dedicado un especial interés, existen además otras causas, tales como son la carbonatación del recubrimiento o la presencia de iones sulfatos.

Aunque se ha intentado reproducir en el laboratorio las condiciones ambientales que conduce a este tipo de fallos, y a pesar de haber realizado ensayos en condiciones que se acercan a la realidad (empleando por ejemplo medios alcalinos saturados en hidróxido de calcio contaminado o no por cloruros, o medios carbonatados), aún no ha sido posible llegar a una comprensión de los procesos involucrados que llevan a la fractura del acero, como consecuencia de un fenómeno de fragilización.

Así pues, se ha planteado como objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral, realizar estudio sobre la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero para pre o postensado, en medios agresivos factibles de encontrarse en una estructura de hormigón armado como son: el medio neutro (carbonatado) y el alcalino contaminado por sulfatos. Con el fin de ahondar en el proceso de fragilización y conocer los agentes causantes o que afecten al mismo.

Se pretende por tanto aportar datos al proceso de iniciación o incubación de la fragilización y a su posterior propagación. Se intentará también con el método de trabajo empleado complementar la metodología existente para predecir el riesgo de aparición de un fenómeno de fragilización.

Para conseguir estos objetivos se planteó desarrollar el trabajo en las siguientes etapas:

1<sup>ra</sup>) Estudiar el comportamiento electroquímico del acero para pre o postensado en dichos medios:

- Conocer la cinética de corrosión, a partir de la estimación de la velocidad de corrosión.
- Establecimiento de las regiones de potencial, donde podría existir un cierto riesgo de fragilización, definidas a partir de ensayos potencioestáticos y potenciodinámicos.
- Análisis de la morfología del ataque

2<sup>da</sup>) Posteriormente, se plantea realizar ensayos mecánicos a velocidad de tracción lenta, para determinar la influencia del medio en las características mecánicas de dicho acero, y así precisar:

- Si ocurre un fenómeno de fragilización del material, contrastar si las condiciones electroquímicas en las que se produce el fallo concuerdan con las predichas por los ensayos electroquímicos.
- La influencia que las condiciones del ensayo mecánico (velocidad de tracción aplicada) tienen sobre el fenómeno de fragilización.
- La influencia que las condiciones del medio (concentración del ión agresivo, concentración de oxígeno y convección, y la adición de un inhibidor de la corrosión  $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ ) tienen sobre dicho fenómeno.
- Los procesos que concurren en el fenómeno de fragilización del material hasta la rotura del mismo.
- La idoneidad de las técnicas empleadas para predecir el riesgo de CBT, en este tipo de aceros.

Todo el trabajo se plantea contrastando siempre los resultados de las características mecánicas de los aceros ensayados, con las observaciones realizadas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), sobre las superficies de fractura obtenidas.

Las disoluciones estudiadas, las técnicas de ensayos utilizadas y las condiciones de trabajo se esquematizan en la tabla que se incluye a continuación:

Disoluciones	pH	Condi ciones	Técnica Electroquímica			Tracción lenta	
			Rp	C. Polarización		Velocidad	
				Potenciod	Potencios	$10^{-7}/s$	$10^{-6}/s$
0.05M $\text{NaHCO}_3$	8.2	airea.	X	X	X	X	
0.1M $\text{NaHCO}_3$	8.9	airea.	X	X			
0.01M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	11.1	airea.	X	X			
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.01M $\text{K}_2\text{SO}_4$	12.1	airea. desai.	X	X X	X	X	
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.025M $\text{K}_2\text{SO}_4$	12.2	airea. desai.	X	X X	X		
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.05M $\text{K}_2\text{SO}_4$	12.4	airea. desai.	X	X X	X		
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.1M $\text{K}_2\text{SO}_4$	12.8	airea. desai.	X	X X	X X	X	
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.2M $\text{K}_2\text{SO}_4$	12.9	airea. desai.	X	X X	X X	X X	X
0.05M $\text{NaHCO}_3$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	6.9	airea.	X	X		X	
0.1M $\text{NaHCO}_3$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	6.9	airea.	X	X			
0.01M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	7.7	airea.	X	X			
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.01M $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.0	airea. desai.		X X			
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.025M $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.0	airea. desai.	X	X X			
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.05M $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.3	airea. desai.	X	X X			
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.1M $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.3	airea. desai.	X	X X	X		
$\text{Ca(OH)}_2$ sat +0.2M $\text{K}_2\text{SO}_4$ +0.05M $\text{Ca(NO}_3)_2$	12.8	airea. desai.	X	X X	X	X	

### III. METODO EXPERIMENTAL

Los ensayos se desarrollaron en dos etapas, en una primera se hizo un estudio sobre el comportamiento electroquímico de los sistemas elegidos. En otra segunda etapa se hicieron ensayos para conocer la incidencia de dichos sistemas a un fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT).

Siempre se trabajó en disoluciones con las que se trató de reproducir la presencia de determinados iones en la fase acuosa de un hormigón.

Los materiales empleados y el método experimental seguido para cada proceso se detallan a continuación:

#### III.1. MATERIALES

##### III.1.1. AGUA

En la preparación de las disoluciones utilizadas, tanto en los ensayos empleando Técnicas Electroquímicas como en los de CBT, se utilizó agua destilada exenta de  $\text{CO}_2$ . Para ello se mantuvo el agua a ebullición durante media hora aproximadamente, se introdujo aún caliente en un recipiente cerrado y se procedió a un enfriamiento lento.

##### III.1.2. ACEROS

Para los ensayos se empleó un acero liso de pretensado de 7 mm. de diámetro, estirado y endurecido por trabajado en frío. Este tipo de acero, está clasificado según norma UNE 36-095-85 (257) como AH 1670. Las características mecánicas de dicho acero se presentan en la tabla I.

Tabla I

Límite elástico 0.2 % (MPa)	Tensión Rotura (MPa)	Alargamiento bajo carga máxima ( % )	Reducción Area ( % )
1548	1738	5.5	33.7

Su composición química es la de la tabla II

Tabla II

Carbono ( % )	Manganeso ( % )	Silicio ( % )	Fósforo ( % )	Azufre ( % )
0.82	0.76	0.28	< 0.02	0.008

### III.1.3. PRODUCTOS QUIMICOS

Los compuestos químicos empleados, fueron del tipo reactivo para análisis, con los porcentajes siguientes de pureza:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  (99%),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (99%) y  $\text{NaHCO}_3$  (99.5%)

Se usó como aditivo inhibidor de la corrosión un producto llamado DAREX, con una riqueza del 30-32% en peso de  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ .

### III.1.4. DISOLUCIONES ENSAYADAS

Los sistemas estudiados en los ensayos electroquímicos realizados se pueden dividir en tres grupos:

En un primer grupo, se trabajó con disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$  (0.05 y 0.1 M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.01 M).

En un segundo grupo se prepararon disoluciones saturadas en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , para ello se adicionaron 2 g. de este compuesto que garantizaba la saturación de las mismas, con el objetivo de reproducir la fase líquida contenida en los poros del hormigón. A estas disoluciones se les adicionaron cantidades variables de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ : 0.01, 0.025, 0.05, 0.1 y 0.2 M.

Y por último un tercer grupo en el cual se trabajó con disoluciones de los dos grupos anteriormente descritos (medio carbonatado y medio alcalino conteniendo sulfatos), pero con una adición de 0.05 M de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , para estudiar su efecto inhibitor.

Las disoluciones fueron estudiadas en condiciones aireadas en todos los casos y desaireadas sólo en algunos que se detallará más adelante.

Las condiciones aireadas corresponden a la concentración propia del oxígeno capaz de disolverse en el agua a la presión atmosférica normal. En esta ocasión no se burbujea aire durante los ensayos, tanto en los electroquímicos como en los de tracción, por lo que estos se hicieron sin considerar el efecto de la convección.

Las desaireadas se prepararon mediante burbujeo de nitrógeno a flujo constante a través de la disolución, durante un tiempo de unos 30 minutos antes de comenzar el ensayo. En algunos de los ensayos electroquímicos en los que se aplicó desaireación se cortó el flujo de  $\text{N}_2$  antes de realizarlos evitando así el efecto de la convección, sin embargo en los ensayos mecánicos y otros electroquímicos se mantuvo el flujo de  $\text{N}_2$ , no sólo para mantener el nivel de desaireación sino además para considerar el efecto de la convección.

#### III.1.5. MEDIDAS DE PH

Las medidas del pH de las disoluciones preparadas, así como el control del mismo durante los ensayos, se realizaron mediante un electrodo combinado con rango de linealidad entre 0 y 14, conectado a un microprocesador digital marca ORION.

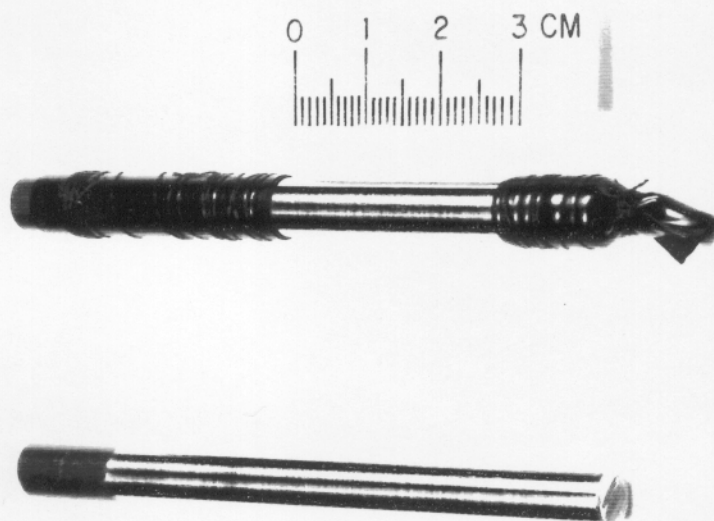
#### III.2. METODO EXPERIMENTAL PARA LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS

##### III.2.1. PREPARACION DE LOS ACEROS

Los aceros se pulieron previamente con papel de esmeril hasta un tamaño de grano 6/0 para conseguir una superficie lo más homogénea posible, posteriormente se limpiaron con acetona.

Con el fin de evitar los fenómenos de aireación diferencial se aisló con cinta eléctrica la interfase disolución-acero-aire, así como también el extremo inferior del redondo, para evitar ataques preferentes en las aristas de corte.

Un aspecto de los redondos con y sin cinta aislante se aprecia en la fotografía 1.



Fotografía 1.- Redondos de acero para pretensado  
usados como electrodos de trabajo.

### III.2.2. TIPO DE CELULA DE CORROSION

El tipo de célula de corrosión utilizado fue como el que se presenta en la fotografía 2.

Los recipientes eran de polietileno, con una capacidad de 250 c.c. Sobre las disoluciones se extendió una capa de parafina líquida, para evitar la carbonatación de las mismas. Las que se sometieron a un proceso de desaireación, no fueron cubiertas con la capa de parafina, ya que el propio burbujeo de  $N_2$  evita la carbonatación de la disolución.

### III.2.3. MEDIOS DE CONSERVACION

Las disoluciones fueron mantenidas en un baño termostatzado, a una temperatura de  $25 \pm 1^\circ C$ , durante el tiempo estimado para cada tipo de ensayo.

### III.2.4. TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS PARA LA EVALUACION DE LA CORROSION

#### - Medidas del potencial de corrosión

Se midió en todos los sistemas ensayados, empleando como referencia el electrodo saturado de calomelanos (ECS).

En algunos casos se hicieron registros continuos del potencial libre de corrosión ( $E_{corr}$ ) a lo largo del ensayo. Para ello se acopló el electrodo de referencia (ECS) y el electrodo de trabajo a un milivoltímetro y a un registrador en continuo, modelo WX4403 marca Watanabe.

Se aplicó a todos los sistemas ensayados en presencia de oxígeno pero sin agitación durante el ensayo.





Fotografía 2.- Célula de corrosión utilizada para los ensayos electroquímicos.

- **Método basado en la Resistencia de Polarización y cálculo de las pérdidas electroquímicas**

Esta técnica se aplicó exclusivamente a sistemas en condiciones aireadas, tampoco se aplicó ningún otro tipo de convección.

Las medidas de resistencia de Polarización se realizaron con un Potenciostato marca AMEL modelo 551 (fotografía 3) con eliminación instrumental de la caída óhmica (R.I.) por realimentación positiva entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El Potenciostato estaba conectado a un generador de funciones, marca AMEL modelo 567 y todo a su vez acoplado a un ordenador KONTRON PSI 80D.

La  $R_p$  se determinó potenciodinámicamente a 10 mV/min, trazando el tramo recto de la curva de polarización alrededor del  $E_{corr}$  (previamente medido). Se impuso una polarización ( $\Delta E$ ) de  $\pm 10$  mV respecto del  $E_{corr}$  y se registró la respuesta en intensidad correspondiente  $\Delta I$ .

La intensidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) en  $\mu A/cm^2$  fue evaluada mediante la aplicación de la ya mencionada fórmula de Stern y Geary (210).

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Como valor de  $B = b_a \times b_c / 2,3 (b_a + b_c)$  se eligió para la corrosión del metal en estado activo 0.026 V y para el acero en estado pasivo se eligió 0.052 V.

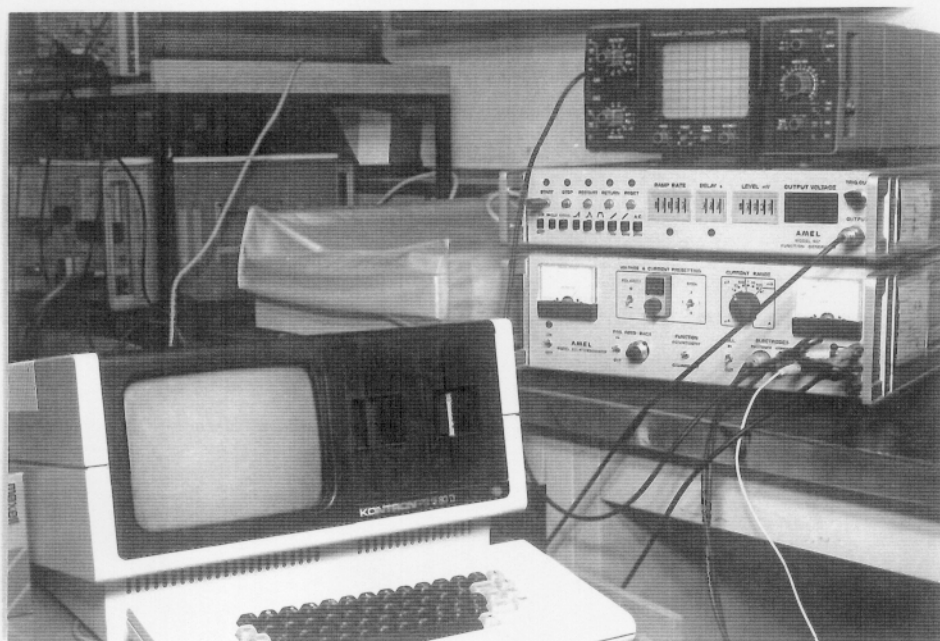
La frontera entre 0.1 y 0.2  $\mu A/cm^2$ , que se marca en las figuras  $I_{corr}$  vs. tiempo, pretende diferenciar entre corrosión despreciable y significativa del acero.

Esta delimitación es el resultado de ensayos anteriores (19), donde se ha podido comprobar que  $I_{corr} < 0.1 \mu A/cm^2$  indican cinéticas de corrosión no significativas en términos de vida útil de las estructuras.

La pérdida de peso experimentada por el acero según los resultados electroquímicos se obtienen, mediante la integración de la curva  $I_{corr}$  vs tiempo. Para transformar el área medida a pérdida de peso se utiliza la fórmula:

$$\Delta P \text{ Electroquímico (mg)} = 0.025 \int_0^t I_{corr} dt$$

Cuya deducción está basada en la ley de Faraday.



**Fotografía 3.-** Equipo utilizado para la realización de las medidas de Resistencia de Polarización.

## - Curvas de Polarización

Con el fin de determinar el comportamiento anódico del acero para pretensado ensayado, en los medios agresivos descritos, se procedió al trazado de curvas de polarización en todos los sistemas estudiados.

### a) Curvas potenciodinámicas

Para la realización de estos ensayos, se utilizó un potencioestado AMEL modelo 551, un generador de funciones AMEL modelo 567 y un registrador X-Y Hewlett-Packard.

El trazado de las curvas potenciodinámicas, se hizo desde -900 mV a dos velocidades de barrido diferentes:

- A 1000 mV/min hasta el desprendimiento de oxígeno.
- A 10 mV/min hasta el desprendimiento de oxígeno.

En todos los casos se trabajó siempre sobre una superficie limpia de 1 cm<sup>2</sup>, prepolarizando previamente a -900 mV durante media hora, trazándose primero la curva a 1000 mV/min de ida y sobre otra superficie limpia la curva a 10 mV/min de ida también.

Para los ensayos realizados en disoluciones preparadas con Ca(OH)<sub>2</sub> sat. y diferentes concentraciones de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se trabajó en condiciones aireadas y desaireadas. Para los realizados en las disoluciones de NaHCO<sub>3</sub> y NaCO<sub>3</sub>, sólo en condiciones aireadas. Para los ensayos realizados en medios con nitrito, se trabajó en condiciones aireadas en el carbonatado, y en el alcalino con sulfato en condiciones aireadas y desaireadas. En todos los casos los ensayos se hicieron sin que existiera convección.

b) **Curvas potencioestáticas**

En los diferentes medios estudiados, se realizaron ensayos potencioestáticos con el fin de determinar el rango de potenciales en los que tenía lugar un tipo u otro de ataque: localizado, resquicios o picaduras, del acero. Así como para determinar, si existen, regiones de potencial donde haya una transición activa-pasiva (cambios bruscos en la densidad de corriente registrada en las condiciones estacionarias).

Los registros de la  $I$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs. tiempo se hicieron, utilizando para cada potencial de ensayo un acero nuevo y limpio según procedimiento descrito anteriormente, preplarizando previamente a  $-900$  mV durante media hora.

Obteniéndose para cada disolución preparada diferentes curvas de  $I$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) vs. tiempo, mediante las cuales se puede determinar el potencial de ruptura de la capa pasiva y las regiones de transición.

Todas las disoluciones preparadas para cada uno de los medios estudiados (carbonatado, alcalino con sulfatos y con adición de  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ ) fueron ensayadas en condiciones aireadas, sin burbujeo continuo de aire.

Además se ensayaron las de  $0.1$  y  $0.2$  M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  del medio alcalino conteniendo sulfato, en condiciones desaireadas, con burbujeo continuo de  $\text{N}_2$ .

Se utilizó para los ensayos un potencioestato AMEL modelo 551/SU y un registrador LEEDS NORTHROP SPEEDO MAX W. Un esquema de los equipos y del montaje del ensayo se presenta en la fotografía 4.



Fotografía 4.- Equipo utilizado para la realización de las curvas potenciosáticas.

### III.2.5. PERDIDAS DE PESO GRAVIMETRICAS

Las estimaciones electroquímicas de pérdida de peso de los aceros ensayados, fueron contrastadas con las determinaciones gravimétricas realizadas en los redondos, calculada esta última por diferencia de pesada al principio y al final del ensayo.

Después de finalizados los ensayos de la determinación de la  $R_p$ , los aceros se sacaron de la disolución y se sumergieron para decaparlos en una disolución de HCl 1:1 con 1 gr/l de hexametilentetramina durante unos 5 minutos, posteriormente se lavaron con agua, eliminando con un cepillo de cerda de plástico los restos de productos de corrosión. Los restos de cinta aislante se eliminaron con acetona y finalmente, se secaron y pesaron.

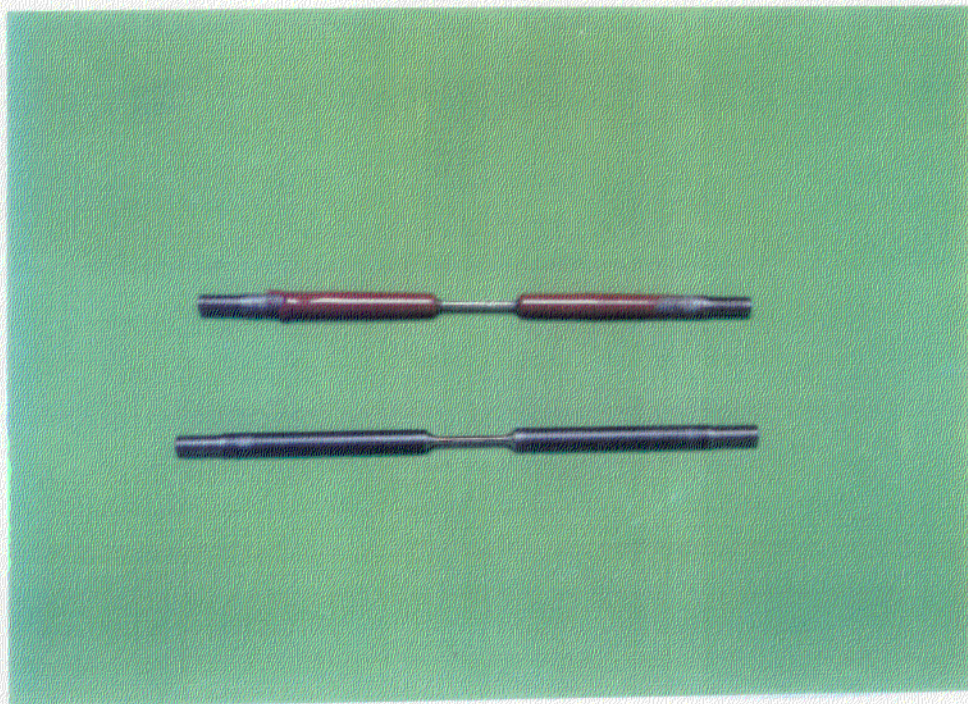
### III.3. ENSAYOS DE CORROSION BAJO TENSION

#### III.3.1. PREPARACION DE LOS ACEROS

Las muestras de acero fueron mecanizadas paralelamente a la dirección de estiramiento, de acuerdo a las dimensiones que se dan en la figura 26. La zona del acero a ensayar expuesta a la disolución, se pulió previamente con papel de esmeril hasta un tamaño de grano 6/0, alternando la dirección del pulido de un tamaño de grano a otro y eliminando los restos de grasa con acetona.

La zona del acero no considerada en el ensayo de tracción y que estaba sumergida en el medio agresivo objeto de estudio, se recubrió con una resina epoxy (Epoxal), para aislar y evitar el ataque en toda la muestra, sobre todo ataques preferenciales en la interfase: disolución-aire-acero. En la fotografía 5 se presenta la muestra de acero ensayado sin y con recubrimiento de resina epoxy.





**Fotografía 5.-** Aspecto de los aceros utilizados (sin y con recubrimiento) en los ensayos a tracción lenta.



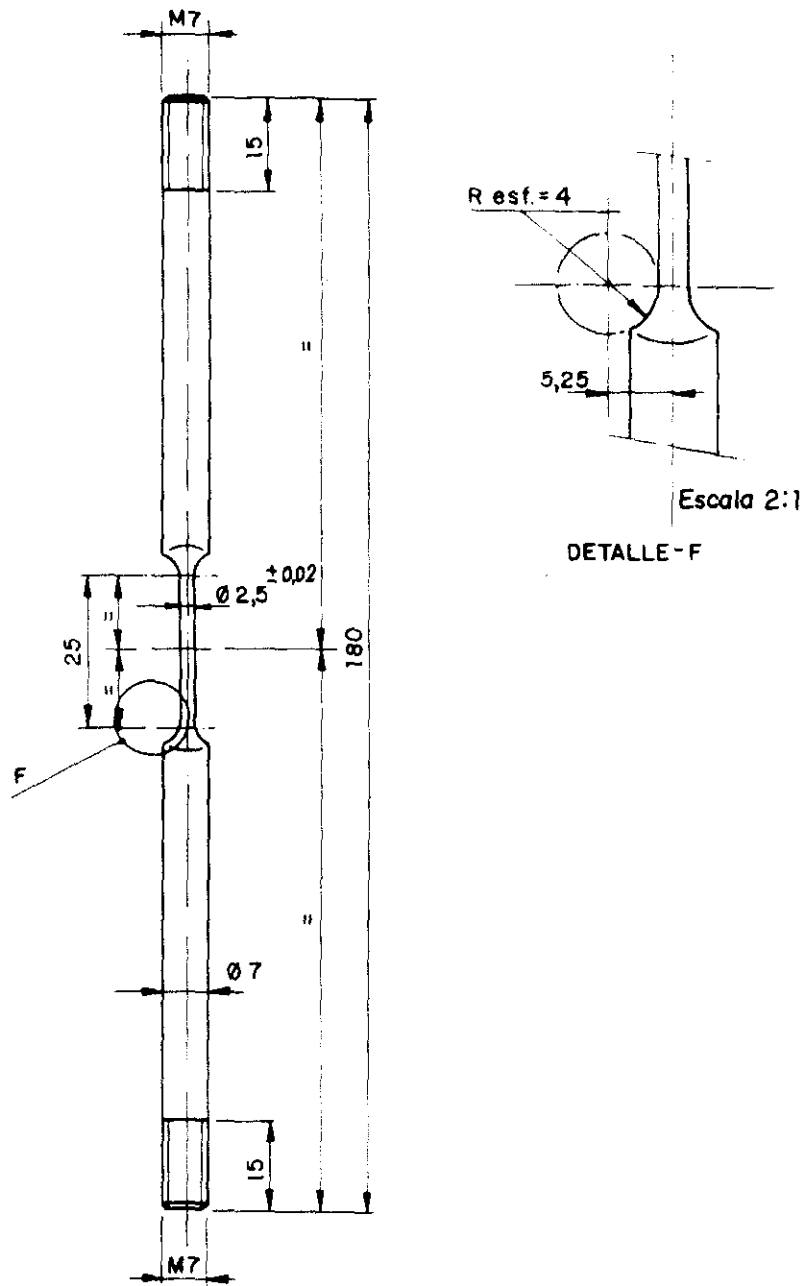


Figura 26.- Esquema de las dimensiones del acero utilizado en los ensayos de tracción lenta.

## III.3.2. TIPO DE CELULA PARA ENSAYOS DE CBT

El tipo de célula de corrosión utilizado para los ensayos de CBT fué como el esquema presentado en la figura 27.

La célula está fabricada con material acrílico, siendo su capacidad de 500 c.c. aproximadamente, con orificios en la tapa superior (para el montaje de los electrodos) y uno en el extremo inferior de la celda para pasar a su través el acero a ensayar y su posterior acoplamiento a la máquina de tracción lenta.

Se utilizó como contraelectrodo un electrodo de platino plano (1 cm<sup>2</sup> área) y como referencia un electrodo saturado de calomelanos, el cual se mantuvo fuera del contacto directo de la disolución a ensayar para evitar contaminación en cloruros de la misma. El contacto se hacía por unión líquida mediante un capilar. Ambos electrodos conjuntamente con el electrodo de trabajo estaban conectados a su vez a un potencióstato acoplado con un registrador, para así poder trabajar al potencial deseado y registrar la variación de la intensidad de corriente en el transcurso del tiempo de ensayo.

Un ejemplo del montaje y las conexiones en la máquina de tracción lenta se presenta en la fotografía 6.

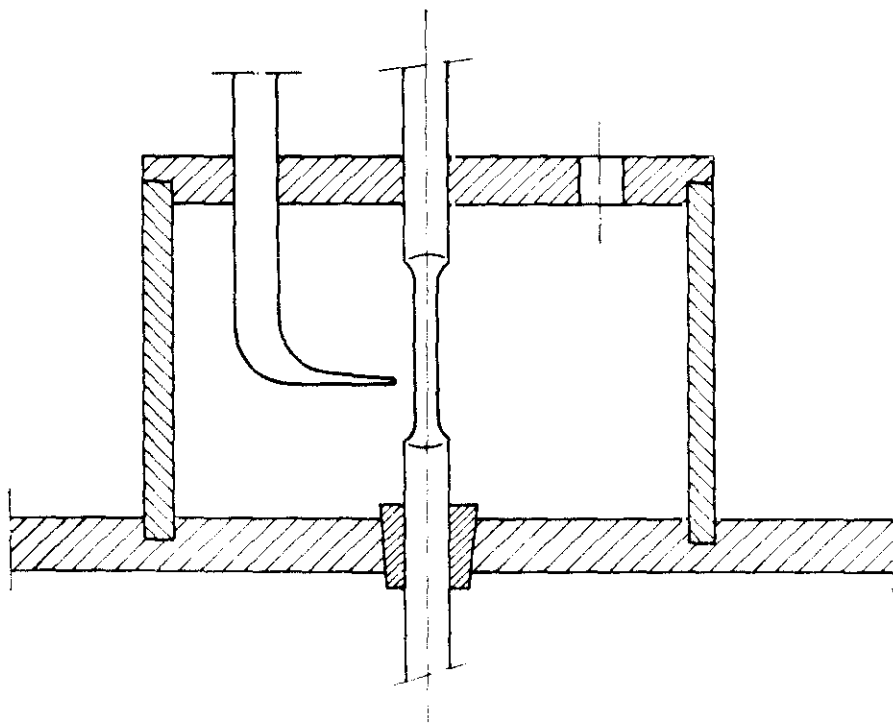
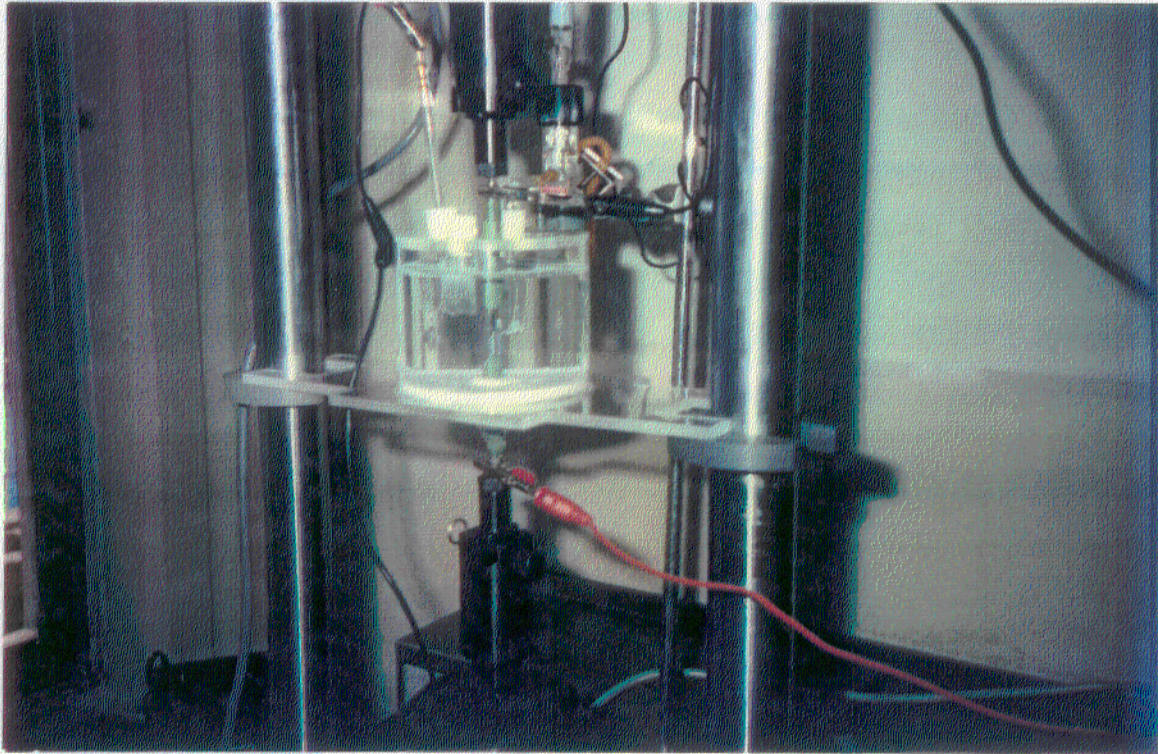


Figura 27.- Esquema de la célula de corrosión utilizada en los ensayos de tracción lenta.





**Fotografía 6.-** Montaje de la célula de corrosión en los ensayos de tracción lenta.



### III.3.3. MAQUINA DE VELOCIDAD DE TRACCION LENTA

La técnica empleada en los ensayos de CBT, fué la de tracción lenta. Un esquema de la máquina utilizada en dichos ensayos se presenta en la figura 28.

Para el montaje del ensayo se enrosca un extremo del acero a la mordaza superior (3) que está acoplada a la celda de carga (4), la cual a su vez descansa en el cabezal fijo de la máquina (1), el otro extremo del acero se enrosca a la mordaza inferior que está acoplada al cabezal o carro móvil (2), el cual a su vez está acoplado mediante un engranaje reductor al motor de la prensa.

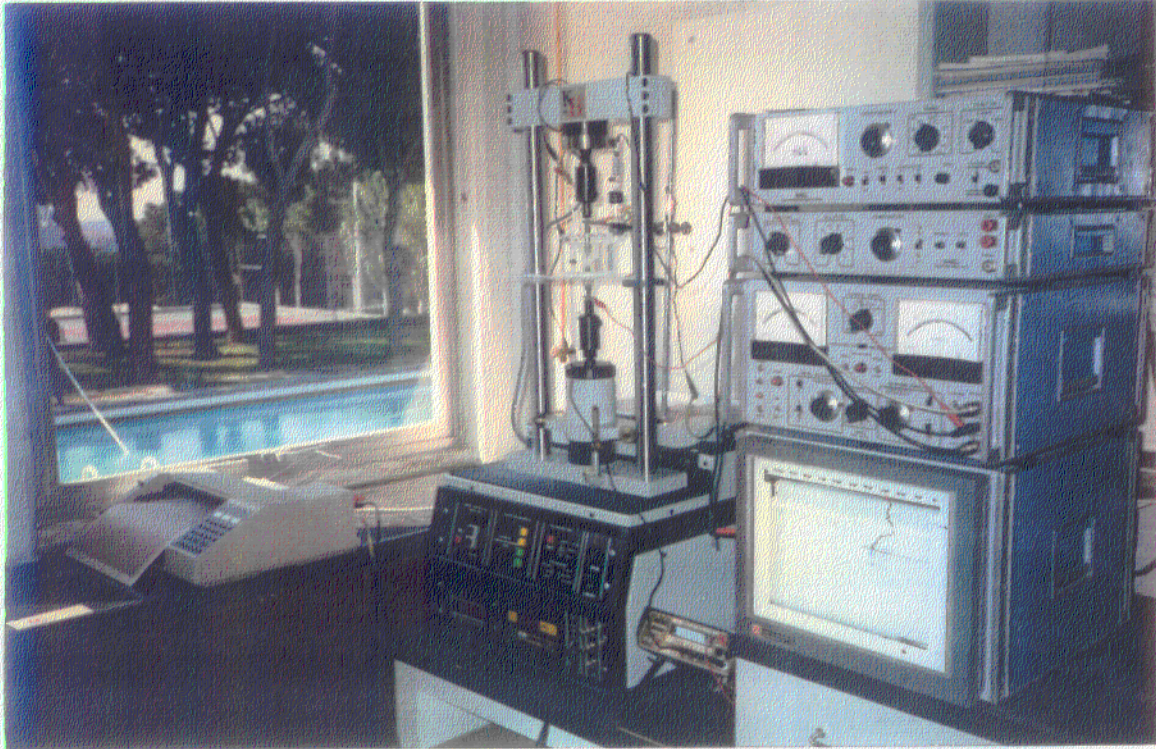
Cuando se pone en funcionamiento la prensa, el motor provoca un empuje del carro o cabezal móvil (2) hacia abajo a una velocidad constante previamente seleccionada. La carga aplicada sobre el acero se detecta en cada momento mediante el indicador de carga, dando el valor de dicha carga en KN (kilo Newton), simultáneamente la máquina tiene la posibilidad de un registro continuo de la carga que se aplica al acero.

La distancia que se desplaza el cabezal móvil es a su vez proporcional al alargamiento de la muestra y se detecta en cada momento mediante el indicador de desplazamiento. Al igual que con la carga, tiene la posibilidad de un registro continuo, que al hacerlo conjuntamente con la carga aplicada en un registrador, nos da el trazado de la curva tensión-deformación.

Las señales de salida de la máquina de tracción lenta, correspondientes a la carga y al desplazamiento, fueron previamente calibradas.

En la fotografía 7, se presenta el tipo de máquina y el montaje completo para la realización de los ensayos de tracción lenta.





Fotografía 7.- Montaje utilizado para los ensayos de tracción lenta (máquina, célula de ensayo, potencióstato y registrador).



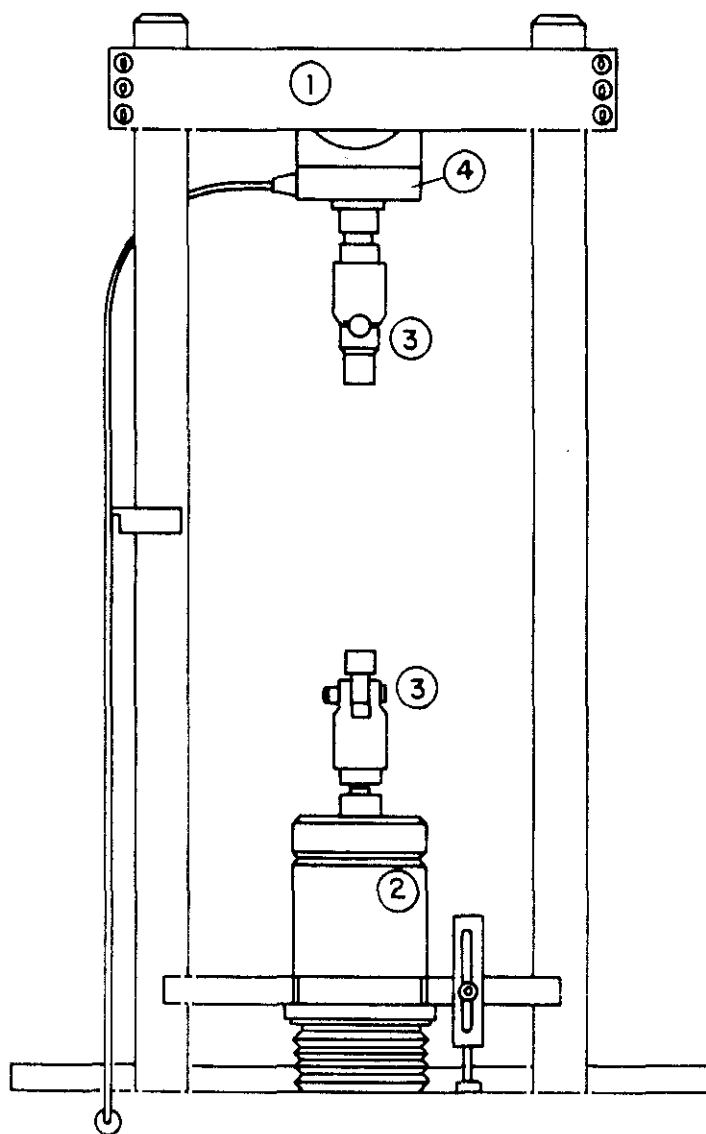


Figura 28.- Diagrama esquemático de la máquina de tracción lenta: 1.- soporte fijo, 2.- carro móvil, 3.- camisa de rosca, 4.- célula de carga.

### III.3.4. CONDICIONES DE TRABAJO

Los ensayos realizados con los aceros en disoluciones en la máquina de tracción lenta, se hicieron en condiciones aireadas sin burbujeo continuo de aire pero aisladas del contacto con la atmósfera y desaireadas con burbujeo continuo de  $N_2$ , siempre se trabajó a temperatura ambiente.

- 1) En un **primer grupo** se ensayaron aceros en disoluciones de  $Ca(OH)_2$  sat con adición de  $K_2SO_4$ , tenemos:

- a) Los ensayos con adición de 0.2 M  $K_2SO_4$ .

- En condiciones aireadas, que fueron traccionados a dos velocidades de deformación:  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$  y  $10^{-6} \text{seg}^{-1}$ . En ambos casos se trabajó a potencial constante.

En el caso de la velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$ , se trabajó en aceros con diferentes áreas en contacto con la disolución, dependiendo de la aplicación del recubrimiento epoxi, según se observa en la figura 29, con el fin de localizar la corrosión en diferentes zonas según conviniera en el ensayo.

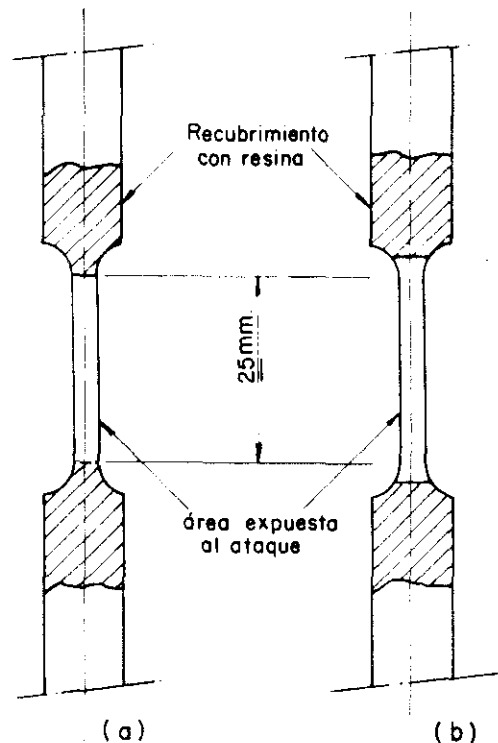
- En condiciones desaireadas y con convección se consideraron dos tipos: desaireación y convección homogénea y no homogénea, a una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$ , a potencial constante.

- b) Los ensayos con adición de 0.1 y 0.01 M de  $K_2SO_4$ , se hicieron en condiciones aireadas, a una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$  y a potencial constante.

- 2) Otro grupo de aceros, ensayados en disoluciones de 0.05 M  $NaHCO_3$ , en condiciones aireadas sin convección, a una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$ , a potencial constante.

- 3) Por último, un grupo de aceros ensayados en disoluciones de  $Ca(OH)_2$  sat + 0.2 M  $K_2SO_4$  y 0.05 M  $NaHCO_3$ , con una adición de 0.05 de  $Ca(NO_2)_2$  como aditivo inhibidor de la corrosión. En condiciones aireadas sin convección y a una velocidad de deformación de  $10^{-7} \text{seg}^{-1}$  y a potencial constante.

El tiempo de duración de los ensayos variaba según la velocidad de deformación a la que se trabajaba y a las condiciones de trabajo en cada ensayo en particular. También variaba, en dependencia del comienzo del registro de la carga vs. deformación, si se hacía desde carga nula ( $\sigma = 0$ ), o desde una carga próxima al valor correspondiente al límite elástico ( $\sigma = 0.2\% \sigma_{max}$ ), siendo para el tipo de acero usado de unos 1400 MPa.



**Figura 29.-** Aceros ensayados con superficies de exposición diferentes, dependiendo del recubrimiento aplicado.

### III.3.5. MICROSCOPIA OPTICA. METALOGRAFIA

Con el objetivo de conocer la microestructura del acero utilizado en los ensayos, se realizaron observaciones de cortes longitudinales y transversales con un microscopio óptico metalográfico. Se utilizó un microscopio Universal de la marca Reichert, modelo Me F2.



Una vez cortado el acero en las secciones correspondientes, se embutieron en resina y fueron sometidas a un proceso de pulido, en una primera etapa mediante lija de esmeril hasta un grano de 6/0 y posteriormente con pasta de alumina y pasta de diamante, seguidamente fueron lavados y observados al microscopio, donde se pudieron apreciar la presencia de inclusiones. Posteriormente las muestras fueron atacadas con una disolución de Nital al 2% durante 5-10 segundos, con el objetivo de revelar la estructura y poder observarla al microscopio.

En algunos aceros ensayados en la máquina de tracción lenta, una de las mitades se embutió en resina y se pulió siguiendo el procedimiento anteriormente descrito, sin revelar la microestructura, con el objetivo de poder observar el perfil de la fractura y la presencia de posibles grietas secundarias en las superficies laterales de dichos aceros.

### III.3.6. MICROSCOPIA ELECTRONICA

El estudio de la superficie de fractura y la identificación de los tipos de fracturas obtenidos en los ensayos de Corrosión Bajo Tensión, se hizo mediante microscopía electrónica de barrido con un microscopio electrónico JEOL JXA-840, scanning microanalyzer.

Las muestras fueron montadas en un soporte adecuado para su observación. Se tomaron macrofotografías de las superficies de fractura observadas.

#### IV. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales obtenidos para lograr los objetivos planteados en la presente memoria, se dividirán en dos apartados:

1. Primeramente se hará una exposición detallada de los ensayos realizados para conocer el comportamiento electroquímico de los sistemas agresivos objeto de estudio:
  - a) Medios carbonatados.
  - b) Medios alcalinos conteniendo sulfatos.
  - c) En presencia de Nitritos (tanto en condiciones carbonatadas, como alcalinas con sulfato).

Se darán para cada medio agresivo los resultados de las medidas de  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$ , curvas de polarización potenciodinámicas y potencioestáticas (estas últimas sólo se hicieron en algunos casos), para finalizar con las observaciones visuales realizadas.

2. En una segunda fase se pasará a la descripción de los resultados obtenidos en los ensayos específicos realizados para determinar la susceptibilidad a la Corrosión Bajo Tensión en los mismos medios, considerando:
  - a) La influencia que cada sistema estudiado tiene sobre las propiedades mecánicas del acero.
  - b) Las observaciones mediante el Microscopio Electrónico de barrido, de las superficies de fractura obtenidas.

##### IV.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los estudios en este medio, se hicieron solamente en condiciones aireadas.

La composición de las disoluciones ensayadas y el pH de las mismas se da en la Tabla III.

Tabla III

[NaHCO <sub>3</sub> ] M/L	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] M/L	pH
-	0.01	11.1 ± 0.1
0.05	-	8.2 ± 0.1
0.1	-	8.9 ± 0.1

#### IV.1.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION ( $E_{\text{corr}}$ )

En la figura 30 se presenta el valor del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), medido a lo largo del tiempo de duración del ensayo (45 días).

Donde se aprecia, que para las disoluciones con bicarbonatos, en los primeros 8-10 días, se mantienen entre -800 y -700 mV (ECS), observándose a partir de ese momento un incremento brusco hacia valores más positivos, que indicaría su tendencia a la pasivación, para a partir de los 20 días estabilizarse entre -200 y -50 mV.

En el caso de los carbonatos, los potenciales iniciales no son tan negativos, situándose alrededor de -500 mV, para ya a los 3 días de ensayo tender hacia valores mucho más positivos, que indicaría una disminución de la agresividad, estabilizándose a partir de los 10 días en la región de -200 mV.

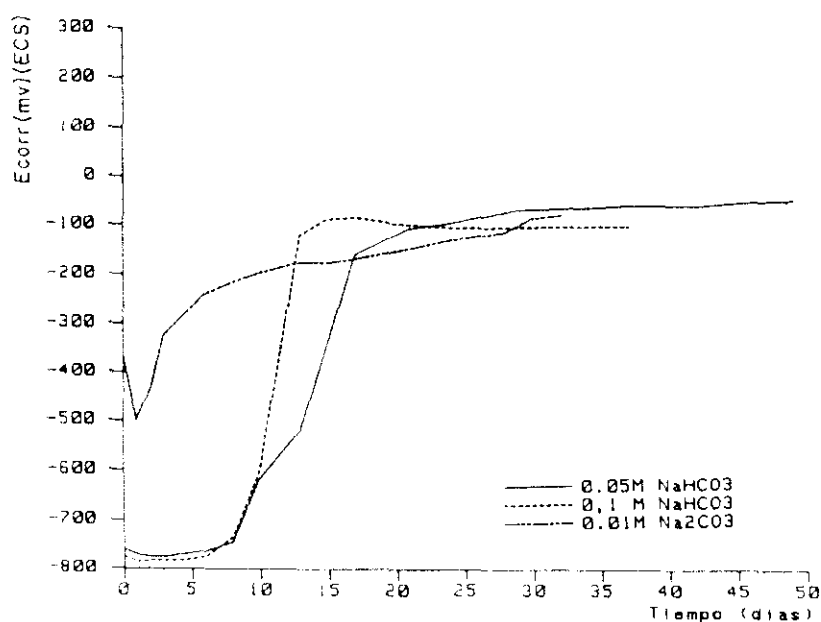


Figura 30.- Evolución del  $E_{\text{corr}}$  con el tiempo

#### IV.1.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ( $I_{\text{corr}}$ )

Los resultados obtenidos se representan en la figura 31, en la que se da la evolución de la velocidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), obtenida a partir de los datos de  $R_p$  medidos a lo largo del tiempo.

Como ya se mencionó, la zona rayada que aparece en la figura, se considera como la correspondiente al límite que separa zonas entre corrosión importante y corrosión no significativa. Si el ataque fuera generalizado, correspondería a una pérdida de sección de la armadura comprendida entre  $1.1 \times 10^{-3}$  y  $2.2 \times 10^{-3}$   $\mu\text{m}/\text{año}$ . Si el ataque fuera localizado, este criterio no sería exacto, aunque se ha comprobado a través de numerosos ensayos, que los límites elegidos servirían para diferenciar una corrosión peligrosa y una aceptable.

En las disoluciones ensayadas para el caso del carbonato (0.01 M), se registraron velocidades de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) bajas, comprendidas entre los límites anteriormente definidos ( $< 0.2$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), a los pocos días del ensayo.

En el caso del bicarbonato (0.1 y 0.05 M), las velocidades de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ), estaban comprendidas inicialmente entre 10-20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , observándose un decrecimiento de la misma con el transcurso del tiempo. Valores por debajo del límite ( $< 0.2$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) se alcanzaron a partir de los 45-50 días de ensayo.

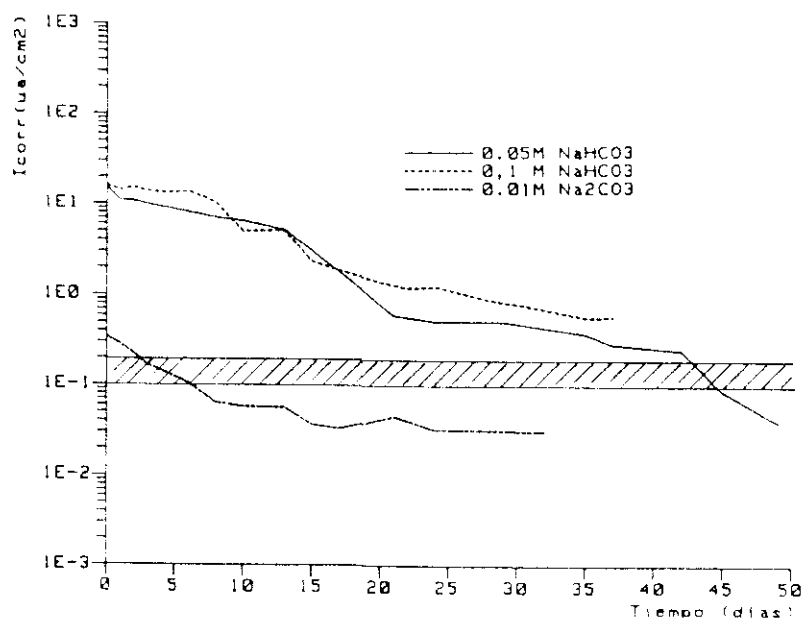


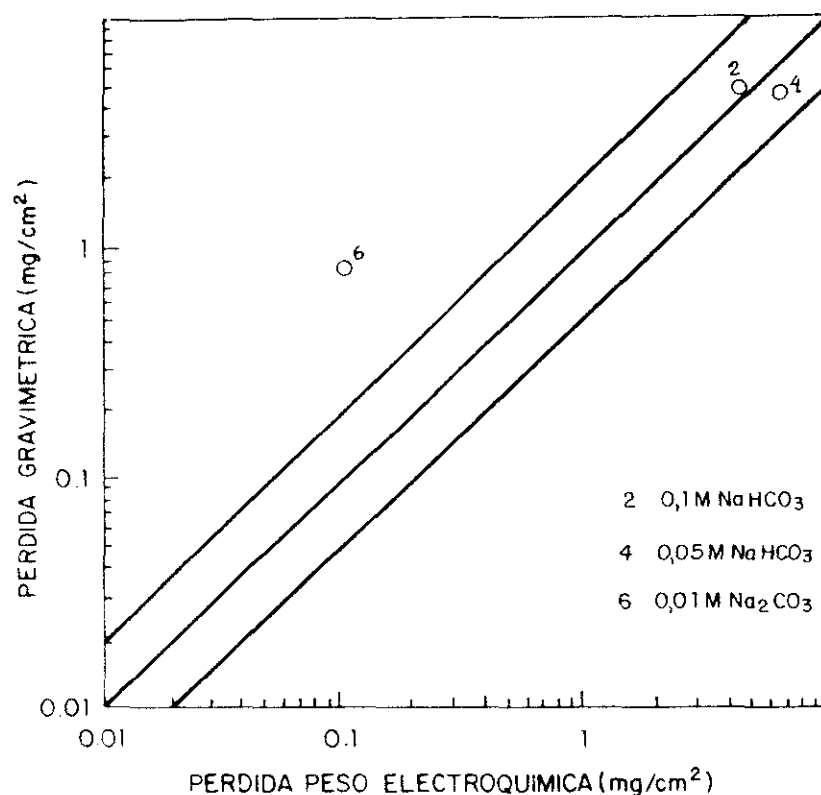
Figura 31.- Evolución de la  $I_{\text{corr}}$  con el tiempo.

#### IV.1.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION.

Al finalizar el tiempo de ensayo los aceros fueron extraídos de las disoluciones. Se apreció que en los aceros de las disoluciones de bicarbonato, la superficie ensayada se encontraba cubierta de un óxido color marrón rojizo en la parte más externa y en contacto directo con la disolución, de aspecto granulado (en forma de motas) y de un óxido color negro en el interior, en contacto más directo con el acero.

Al ser decapados la superficie de los aceros, quedaban de un color gris oscuro mate. Apreciándose un ataque generalizado, aunque más localizado en la interfase acero/cinta/disolución.

En los aceros de las disoluciones con carbonatos, se apreció también un óxido color marrón en la superficie externa y color negro en contacto directo con la superficie del metal, aunque ambos en mucha menor proporción que en los casos anteriores. La superficie del acero resultó mucho menos atacada.



**Figura 32.-** Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron las pérdidas de peso con las calculadas a partir de la integración de las áreas delimitadas por las curvas  $I_{corr}$  - tiempo de la figura 31. Los resultados se muestran en la figura 32.

Se obtuvo en general una concordancia aceptable entre las pérdidas de peso obtenidas por ambos métodos, principalmente cuando las velocidades de corrosión fueron significativas (bicarbonatos), no siendo así en el caso de los carbonatos donde la velocidad de corrosión obtenida fue baja. Las diferencias encontradas en el caso de los  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  son debidas a la formación de productos de corrosión bajo la cinta aislante empleada, a pesar del cuidado que se tuvo en su colocación al inicio del ensayo, para evitar estos problemas.

#### IV.1.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS.

Con el objetivo de profundizar en el estudio sobre el comportamiento electroquímico (tipo de ataque), del acero para pretensado en medios carbonatados, así como para determinar el posible rango de potenciales, donde el acero es susceptible de sufrir el fenómeno de la Corrosión Bajo Tensión (según Parkins, 234), se realizaron curvas potenciodinámicas. Estas se hicieron a 1000 y 10 mV/min de velocidades de barrido.

En las figuras 33 a 37 se han representado los valores de densidad de corriente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) medidos en un rango de potenciales que oscila entre -900 y +1300 mV(ECS), según la velocidad de barrido aplicada.

Para los aceros ensayados en disoluciones conteniendo  $\text{NaHCO}_3$  (0.1 y 0.05 M) figura 33, en el caso de barrido rápido (1000 mV/min), aparece un pico anódico que se desplaza a valores más positivos y decrece ligeramente en intensidad al disminuir la concentración de  $\text{NaHCO}_3$ . Así, para una concentración de 0.1 M aparece en la región entre -400 y 0 mV (ECS), mientras que para 0.05 M aparece un hombro entre -400 -350 mV y un pico que va desde esta región hasta +300 mV, valor a partir del cual la densidad de corriente ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) se hace muy pequeña, parece ser por tanto, que formado un determinado producto de corrosión sobre el acero en ambas disoluciones, éste tiene propiedades pasivantes que impiden la disolución continua del acero.

Para los aceros ensayados en disolución de 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se observa que hay un pico anódico de baja intensidad en la región de -375 mV (éste se aprecia mejor en la figura 37). Curiosamente en esta disolución aparece un nuevo pico entre +800 y +1100 mV, donde únicamente cabría esperar el desprendimiento de oxígeno, ésto sí ocurre a partir de +1200 mV (ECS).

En el caso del barrido lento (10 mV/min) figura 34, se observa en presencia de bicarbonatos, la aparición de dos picos anódicos,

con un aumento en intensidad al disminuir la concentración de  $\text{NaHCO}_3$  en el medio. Para la disolución de 0.1 M el primer pico aparece en la región de -550 mV de muy pequeña intensidad y que rápidamente evoluciona, sin apenas disminuir en intensidad, a la formación de un segundo pico hasta -200 mV, donde ya la intensidad es muy baja. El producto aquí formado parece tener carácter pasivante. Algo similar ocurre a 0.05 M, aunque las intensidades de estos picos son superiores.

En el caso de la disolución de 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el pico que aparecía a 1000 mV/min, apenas tiene lugar aquí, las intensidades registradas son muy bajas en toda la curva, aunque también aquí aparece entre +800 y +1100 mV un hombro, pero de menor intensidad que en la curva rápida. Por encima de +1200 mV, el único proceso que ocurre es el desprendimiento de oxígeno.

En las figuras 35 a 37 se han representado las curvas a 1000 y 10 mV/min, para cada sistema ensayado en condiciones carbonatadas, con el fin de comparar las regiones de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad (definidas por la curva a velocidad de barrido rápido), con zonas de pasividad (dadas por las curvas a velocidad de barrido lento).

En la Tabla IV se dan los rangos de potencial donde esto ocurre, así como los valores de intensidad máxima  $I_R$  (curva de barrido rápido) y lenta  $I_L$  (curva de barrido lento) medidas para cada caso, también como los valores de  $\Delta I = I_R - I_L$  y el valor de  $\Delta I / I_L$ .

Tabla IV

Disolución	E act/pasiv. (mV) (ECS)	$I_R$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_L$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\Delta I$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\Delta I / I_L$
0.05M $\text{NaHCO}_3$	-200 a +200	5040	20	5020	251
0.1M $\text{NaHCO}_3$	-200 a 0	5475	25	5450	218
0.01M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	-450 a -30	170	-10	180	18

Se aprecia que en las disoluciones de 0.05 y 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  se cumple que  $I_R > 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , no ocurriendo lo mismo para la de 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , por lo que según lo predicho por la teoría de Parkins (234) cabría esperar un posible fenómeno de corrosión bajo tensión en las condiciones ensayadas para el  $\text{NaHCO}_3$ . Aunque en ninguno de los casos ensayados se llega a cumplir que  $\Delta I / I_L > 1000$ . No obstante parece interesante hacer ensayos de CBT, cuando se cumple que  $\Delta I > 1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

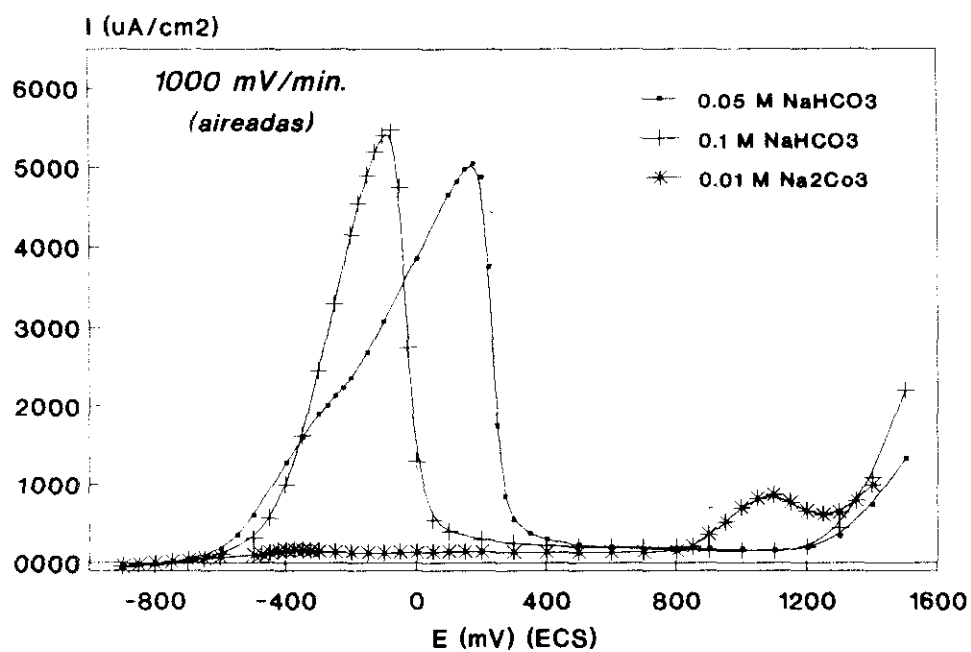


Figura 33.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

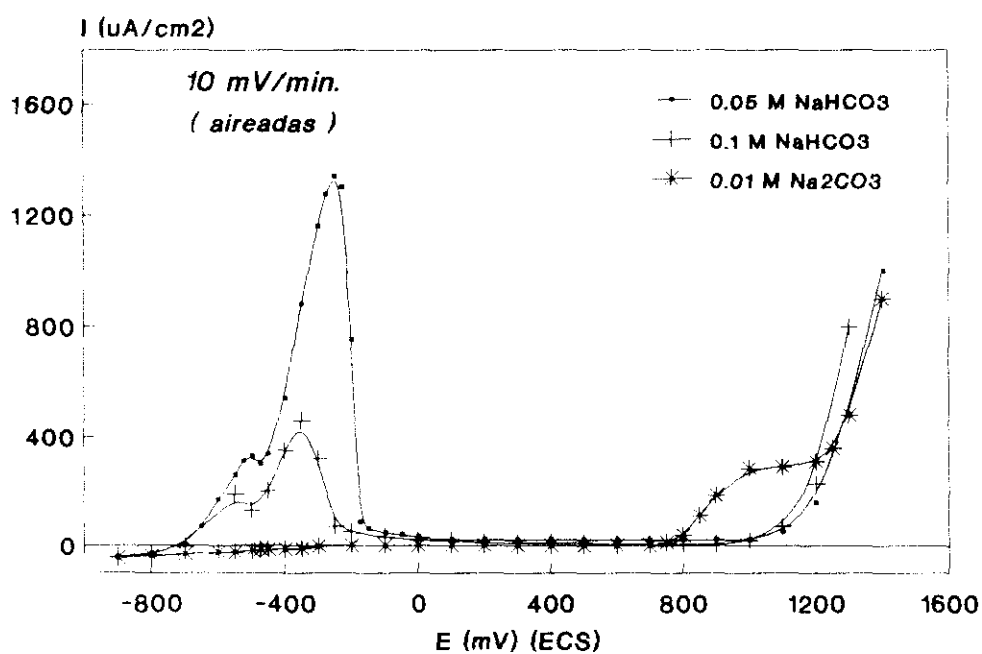


Figura 34.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.



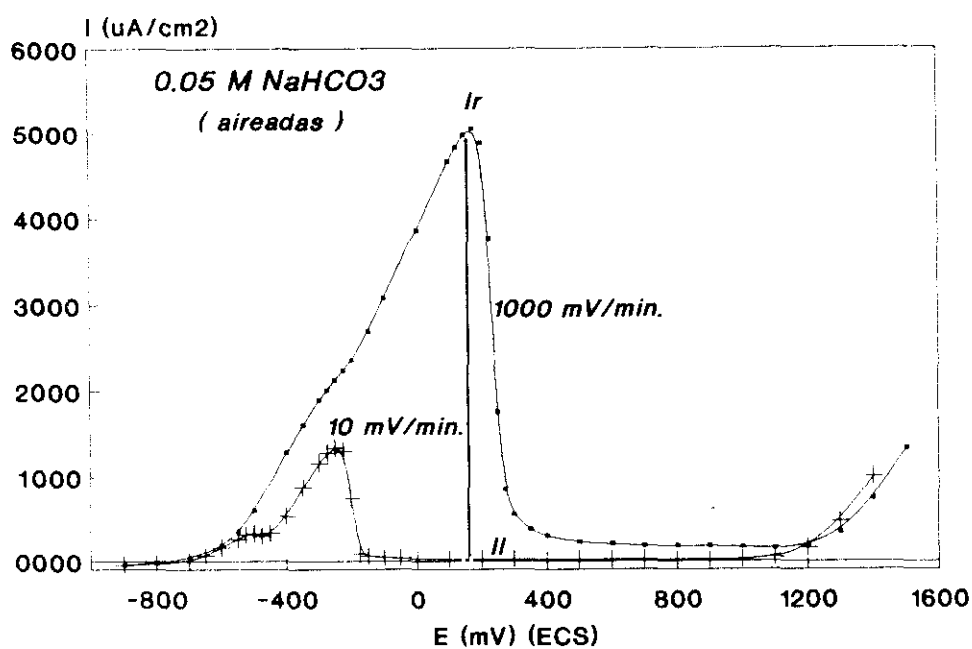


Figura 35.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

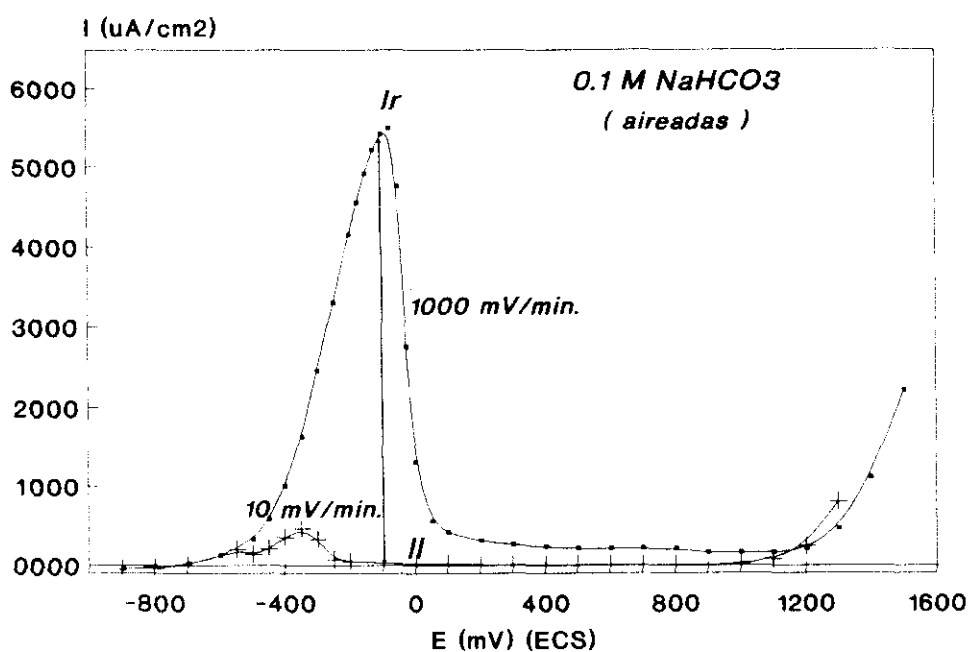


Figura 36.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

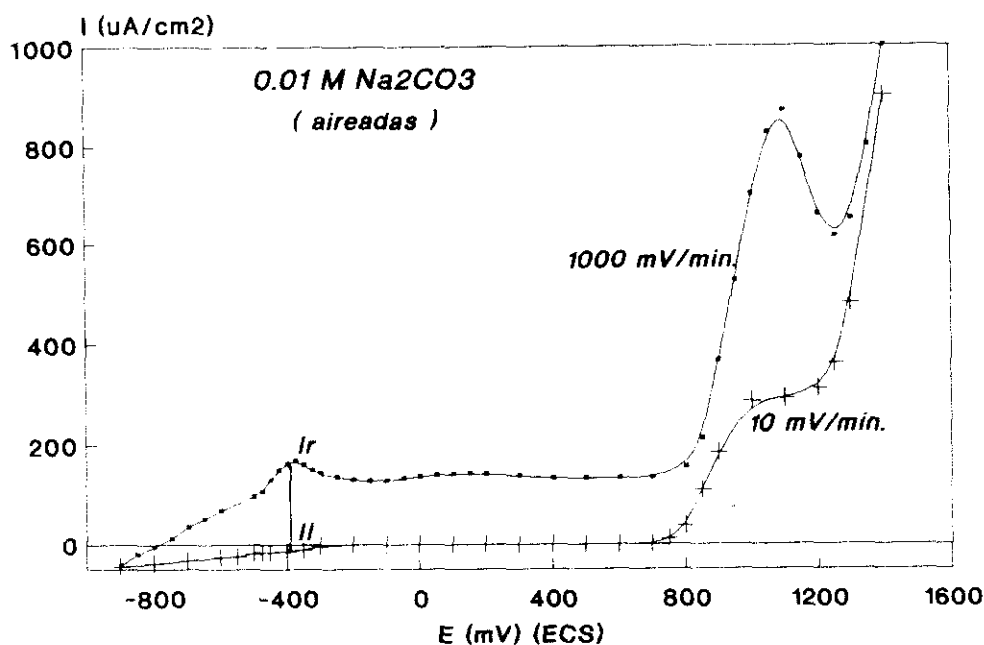


Figura 37.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

#### IV.1.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS

Se hicieron con el fin de determinar el rango de potenciales donde el acero es susceptible de sufrir ataque, así como determinar las características del mismo (localizado o generalizado). Cada ensayo duró 24 horas con el fin de alcanzar el estado estacionario, polarizando el acero a un potencial determinado.

Por otro lado, y con la desventaja de que el ensayo se realiza sobre un acero no tensionado, mediante este ensayo se podría detectar también un rango de potenciales en el cual pudiera haber una cierta susceptibilidad al fenómeno de la corrosión bajo tensión, al analizar el gráfico de las densidades de corriente alcanzadas a las 24 horas en función de los potenciales ensayados.

Los ensayos fueron realizados en condiciones aireadas, y prepolarizados previamente a -900 mV (ECS) durante 30 minutos. En esta ocasión sólo se trabajó con la disolución de 0.05 M de  $\text{NaHCO}_3$ .

Los resultados se muestran en la figura 38, donde se aprecia un rango de potenciales entre +300 y -100 mV (ECS) en los cuales la

densidad de corriente decae bruscamente en el transcurso de las 2 primeras horas, desde valores entre 2 y 4 mA/cm<sup>2</sup> a valores del orden de 10<sup>-4</sup> mA/cm<sup>2</sup> en los que ya se mantiene durante el transcurso del ensayo. Se apreció también otro rango de potenciales entre -200 y -600 mV, donde en un principio hay un descenso de las densidades de corriente, el cual no es brusco, y al cabo de una hora dichos valores aumentaron ligeramente hasta las primeras 5 horas de ensayo donde comienzan a decrecer, alcanzando finalmente valores comprendidos en el orden de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-1</sup> mA/cm<sup>2</sup>.

Destaca el ensayo realizado a -700 mV, donde se aprecia una caída muy brusca de la densidad de corriente a los pocos minutos de comenzar el ensayo, para recuperarse a continuación y aumentar, donde al cabo de las 2,5 horas de ensayo se estabiliza hasta el final del mismo en un valor de unos 4 x 10<sup>-3</sup> mA/cm<sup>2</sup>.

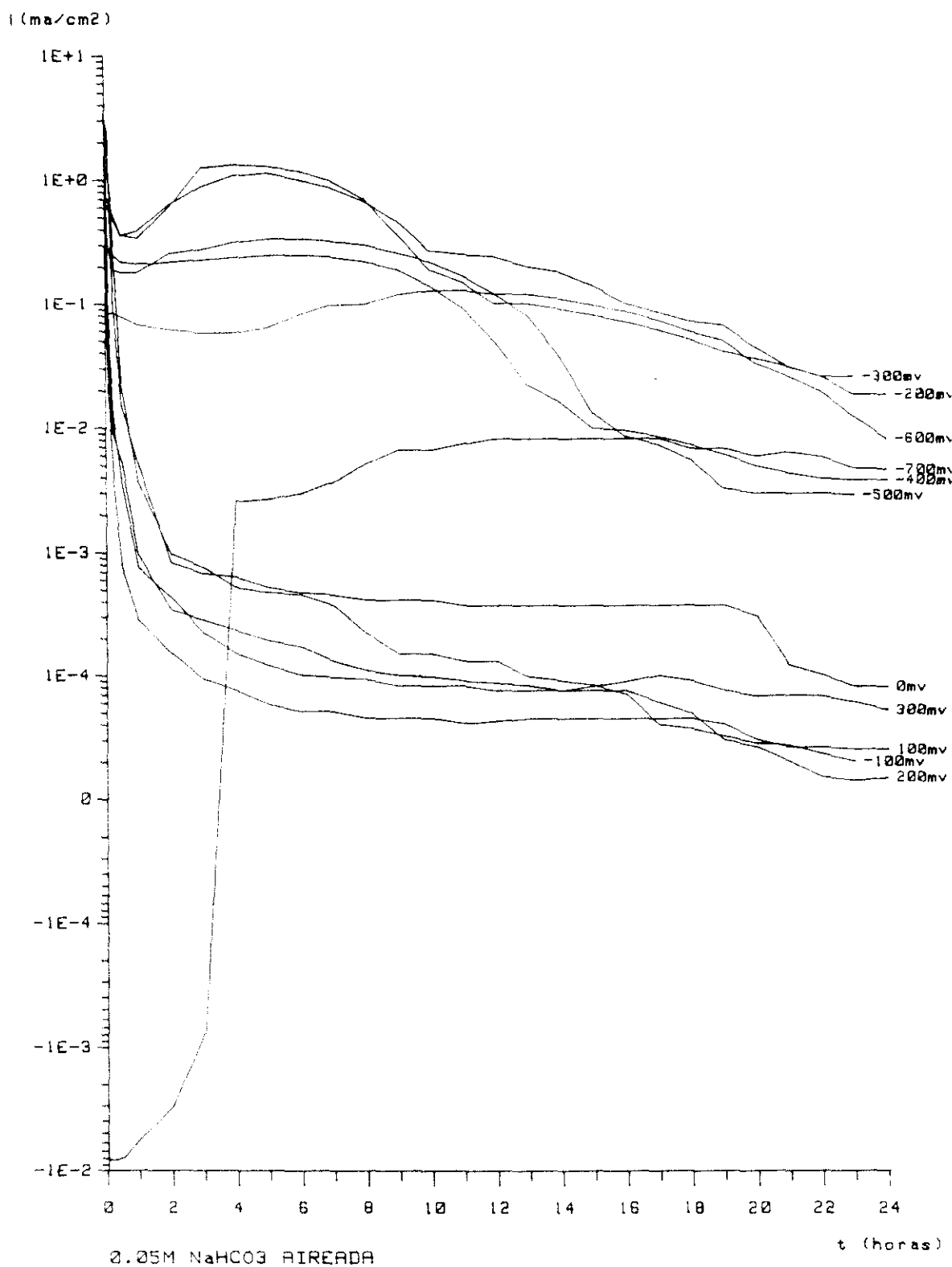
Es de señalar que dicho aumento de la densidad de corriente puede ser debido a la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno por reducción del H<sub>2</sub>O, ya que a dicho pH (8.2) y potencial de trabajo (-700 mV) es de esperar que ocurra ésto, según el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C.

Del gráfico de las densidades de corriente a las 24 horas en función del potencial de ensayo (figura 39), es de señalar el límite encontrado entre -200 y -100 mV, donde se aprecia un descenso brusco de la densidad de corriente (dos órdenes de magnitud). Esto permitiría establecer dos regiones diferenciadas, una entre -100 y +300 mV, con bajas intensidades (x10<sup>-2</sup> µA/cm<sup>2</sup>) y otra entre -200 y -500 mV, con elevadas intensidades (x10<sup>1</sup> µA/cm<sup>2</sup>) y por tanto de una corrosión más activa.

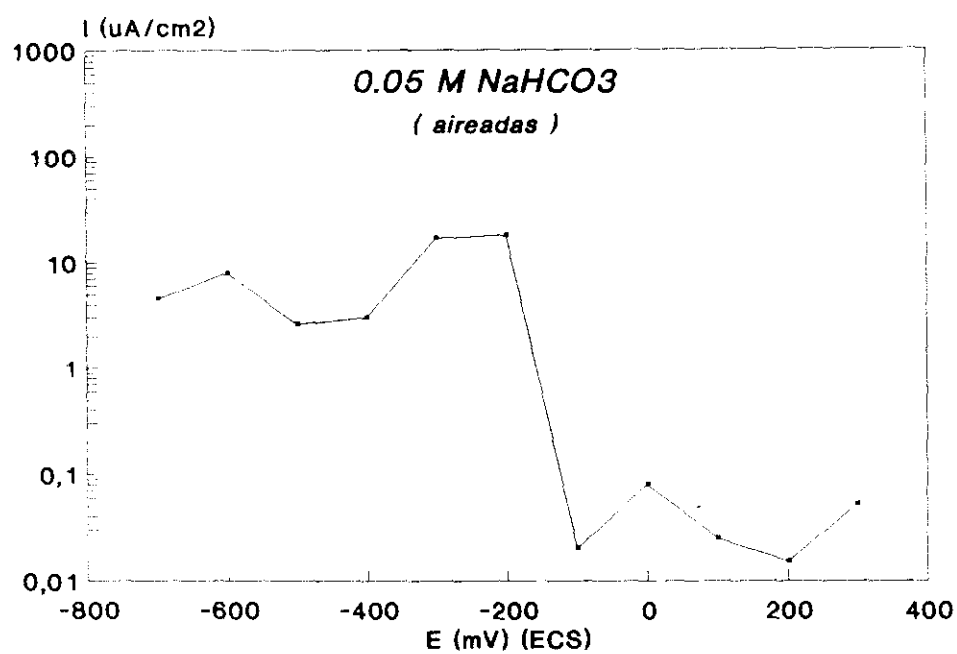
Es de destacar que en los aceros ensayados entre -100 y +300 mV (ECS), no se observa un ataque significativo, sólo la formación de una película transparente de color amarillo ocre. Sin embargo en los ensayados entre -200 hasta -700 mV (ECS), se aprecia un ataque por corrosión, con precipitación de productos de corrosión situados de forma irregular sobre la superficie del acero ensayado, siendo de un color negro en el fondo (contacto directo con el acero), de color marrón oscuro rojizo (parte intermedia) y de color marrón amarillento en forma de motas (parte más externa), las cuales se alinean formando unos cordones en la dirección del trefilado del acero. La mayor cantidad de productos de corrosión se detectó en los aceros ensayados a -200 y -300 mV (ECS).

Por otra parte, cabe destacar que a medida que el potencial se desplaza a valores más negativos, en los aceros ensayados desde -200 mV (ECS) disminuye el tamaño de la mota (productos de corrosión de color marrón amarillento) y aumenta el número de ellas, hasta el punto de que a simple vista en el acero ensayado a -700 mV, se aprecia como si fuera una capa homogénea de óxido de color marrón amarillento.

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 8.



**Figura 38.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



**Figura 39.-** Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

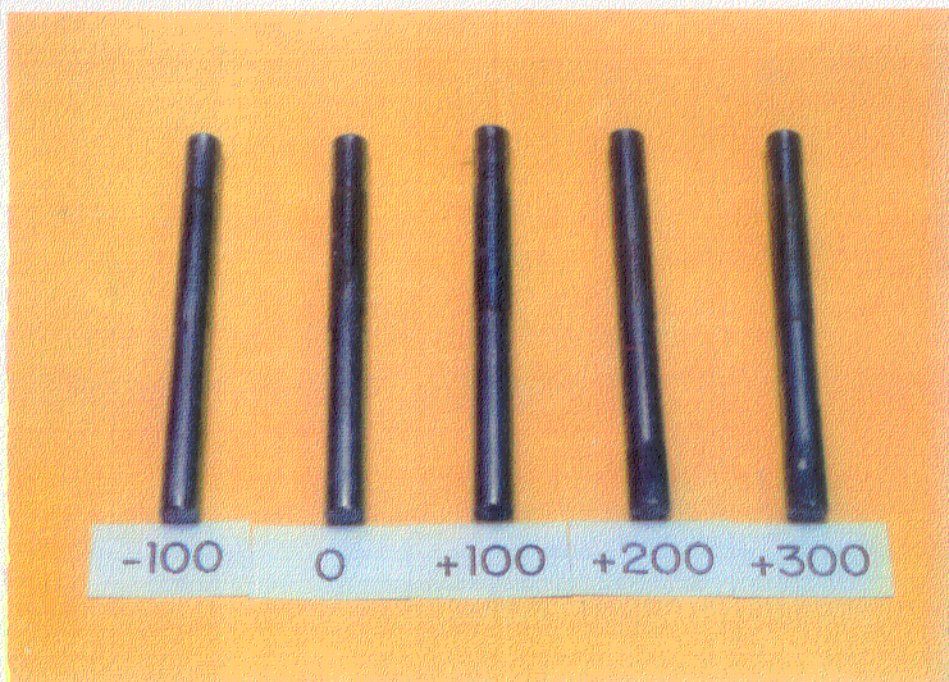
## OBSERVACIONES VISUALES

Las observaciones visuales realizadas sobre los aceros para cada potencial de ensayo, se resume en la Tabla V.

Tabla V

Potencial ( mV ) (ECS)	TIPO OXIDO				Tipo ataque
	Negro (fondo)	Marrón oscuro rojizo (intermedio)	Marrón amarillento (superficial)	sin restos de óxido	
-700	cubre parte de la superficie irregularmente	-	cubre casi to- da la superfi- cie en forma de motas muy pequeñas	-	ataque generalizado
-600	cubre parte de la superficie	cubre toda la superficie	cubre casi to- da la superfi- cie en forma de motas	-	ataque generalizado
-500	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre casi to- da la superfi- ci en en forma de motas	-	ataque generalizado
-400	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre gran parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-300	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre gran parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-200	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie	cubre parte de la superficie en forma de motas	-	ataque general y zonas mayor cantidad de productos de corrosión
-100 0 +100 +200 +300	-	-	-	fina capa amarilla transparente(amarilla ocre) cubre toda la su- perficie	no se aprecia un ataque significativo





**Fotografía 8.-** Aspecto final de los aceros ensayados.



#### IV.2 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS.

Los estudios en este medio se hicieron en condiciones aireadas y en algunos casos en condiciones desaireadas.

La concentracion de las disoluciones ensayadas, así como el pH de las mismas se dan en la Tabla VI.

Tabla VI

Disolución ensayada	pH
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + 0.2 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.8 ± 0.1
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + 0.1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.8 ± 0.1
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + 0.05 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.4 ± 0.1
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + 0.025 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.2 ± 0.1
Ca(OH) <sub>2</sub> sat. + 0.01 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.1 ± 0.1

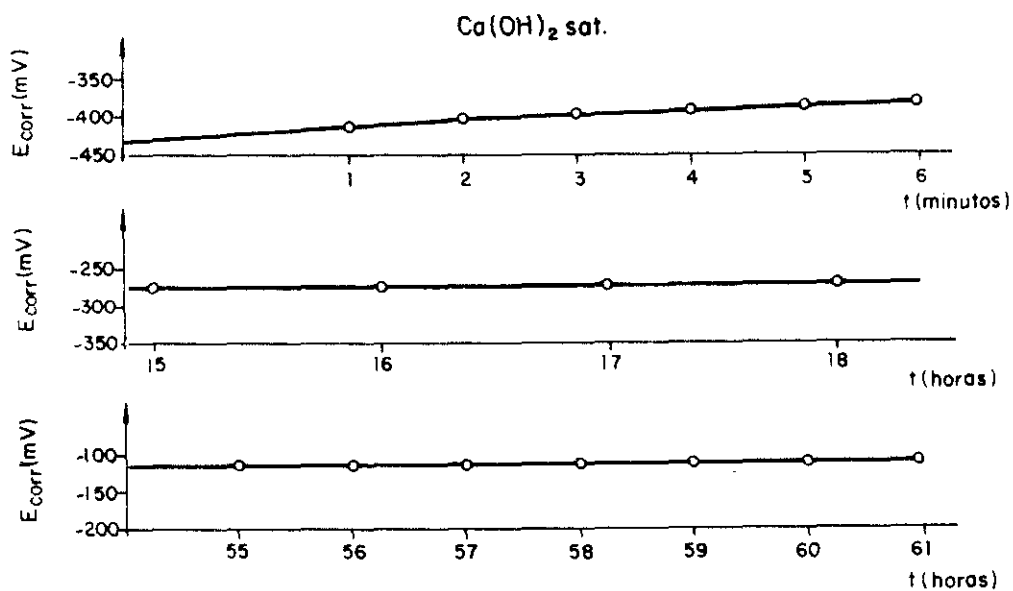
##### IV.2.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION ( $E_{corr}$ )

##### IV.2.1.1. REGISTRO CONTINUO DEL POTENCIAL DE CORROSION ( $E_{corr}$ )

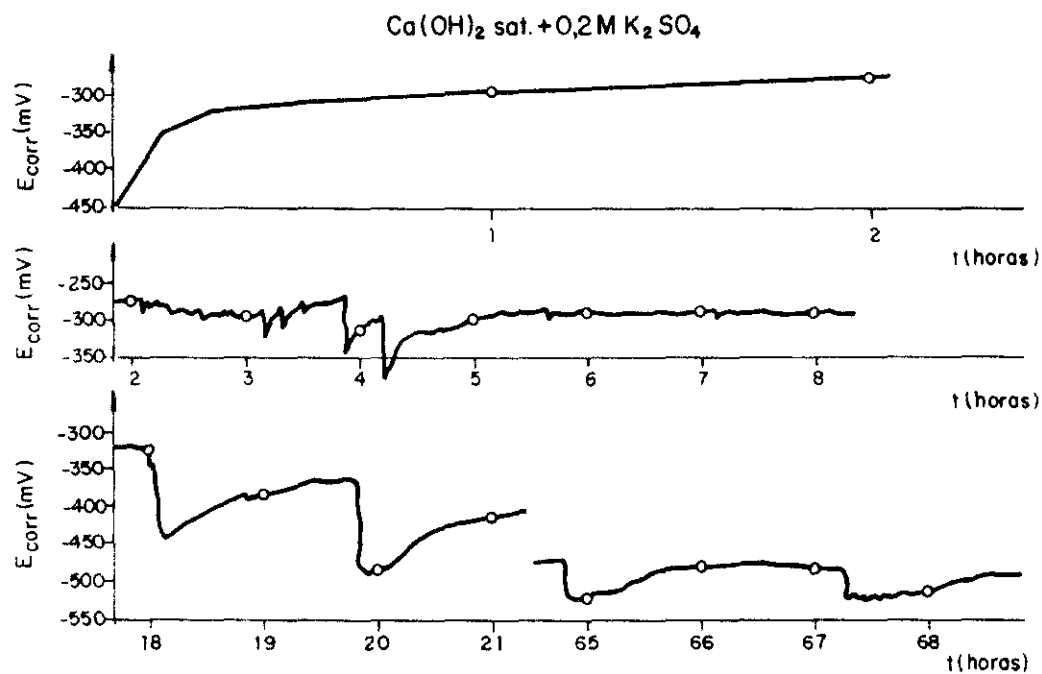
Los resultados obtenidos del registro continuo del potencial de corrosión, para las disoluciones de Ca(OH)<sub>2</sub>sat (pH = 12.6) y Ca(OH)<sub>2</sub> sat + 0.2 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 12.8) durante las primeras 72 horas, se ha representado en la figura 40a y 40b.

Se observa que en ausencia de SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, el  $E_{corr}$  tiende a valores más positivos en el transcurso del tiempo, desde un valor de -430 mV (ECS) a los 30 segundos de sumergidos los aceros, hasta un valor de -98 mV a las 61 horas (figura 40 a). Apreciándose una mayor pendiente en las etapas iniciales, la cual disminuye con el transcurso del ensayo.





(a)



(b)

Figura 40.- Evolucion del  $E_{\text{corr}}$  con el tiempo.

Cuando hay  $\text{SO}_4^{2-}$  presente, se observa, del análisis de la figura 40b la existencia de varias etapas diferentes:

Al inicio, en las primeras 2 horas hay una variación del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más positivos, desde  $-460$  mV (ECS) hasta  $-275$  mV (a las 2 horas), indicando una cierta tendencia a la pasivación, como en la disolución anterior.

Posteriormente, a partir de las 2 horas, se observan variaciones bruscas del  $E_{\text{corr}}$  en forma de picos hacia valores más negativos (mayor corrosión) y una posterior recuperación (repasivación). Esto ocurre con una frecuencia de 20 a 30 minutos. El proceso se hace cada vez más intenso, produciéndose saltos de potencial desde  $E = 15$  mV hasta  $E = 90$  mV. Estos picos presentan una caída de potencial brusca, recuperando el valor del  $E_{\text{corr}}$  inicial de una forma cada vez más lenta.

A partir de las 13 horas, las variaciones bruscas del  $E_{\text{corr}}$  son más intensas ( $E$ , va desde 100 hasta 150) y su frecuencia de aparición se distancia a unas 2 ó 3 horas, siendo la forma de los picos más ancha ya que la recuperación del  $E_{\text{corr}}$  al valor inicial es más lenta no llegando incluso a alcanzarse, lo que conlleva en el transcurso del tiempo a valores del  $E_{\text{corr}}$  cada vez más negativos.

A tiempos superiores a las 48 horas, la configuración de los picos, de caída y recuperación del  $E_{\text{corr}}$  se hace mas ancha y con menor intensidad ( $E = 50$  -  $100$  mV), no recuperándose el valor del  $E_{\text{corr}}$  inicial, obteniéndose finalmente valores del  $E_{\text{corr}}$  en la región de  $-500$  mV a partir de las 65 horas.

En la Tabla VII se da la relación entre los valores de la velocidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) y potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) al inicio (3 horas) y al final del ensayo (72 horas) en ambas disoluciones.

Tabla VII

Disolución	Inicio (3 horas)		Final (72 horas)	
	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV) (ECS)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{\text{corr}}$ (mV) (ECS)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	0.39	-430	0.04	-100
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. + $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$	0.31	-460	1.9	-500

#### IV.2.1.2. MEDIDAS DISCONTINUAS DEL POTENCIAL DE CORROSION ( $E_{corr}$ ).

En las figuras 41a y 41b se representa el valor del Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ) medido en varios momentos durante los 35 días de ensayo.

Es de destacar, que aceros que se encontraban en las disoluciones 0.05 y 0.025 M, en unos casos indicaron corrosión activa y en otros pasivación. Debido a esta característica, es por lo que los resultados se han agrupado en gráficos diferentes. En unos se representan los aceros que se pasivaron (figura 41 a) y en otros los que indicaron corrosión activa (figura 41 b).

Para todas las disoluciones ensayadas, se obtuvo que a medida que decrecía la concentración de sulfatos, los valores del potencial de corrosión inicial eran más positivos.

En la figura 41 b se aprecia un decrecimiento brusco de los valores del  $E_{corr}$  en los 3 primeros días de ensayo, alcanzando al cabo de los 5 días valores comprendidos entre -450 a -525 mV, los cuales se mantuvieron hasta el final del ensayo (30 días). Es de notar que al disminuir la concentración de  $K_2SO_4$ , el decrecimiento del  $E_{corr}$  era menos brusco.

Cuando los aceros ensayados se pasivaron (figura 41a), los valores del  $E_{corr}$  inicial estaban comprendidos entre -270 y -220 mV, apreciándose un ligero incremento hacia valores más positivos en los primeros 3 días de ensayo, al cabo de los cuales alcanzaban valores alrededor de -200 mV, detectándose sólo ligeras variaciones, hasta el final del ensayo (30 días).

En el acero ensayado en 0.05 M, se detecta a partir de los tres días un ligero decrecimiento del  $E_{corr}$  hasta los 7 días de ensayo, que vuelve a recuperarse hacia valores más positivos.

Parece ser que existe un límite de la concentración de  $K_2SO_4$  por encima del cual, los valores obtenidos del  $E_{corr}$  indican una tendencia a la corrosión y por debajo una tendencia a la pasivación, estando dicho límite comprendido entre 0.05 y 0.025 M.

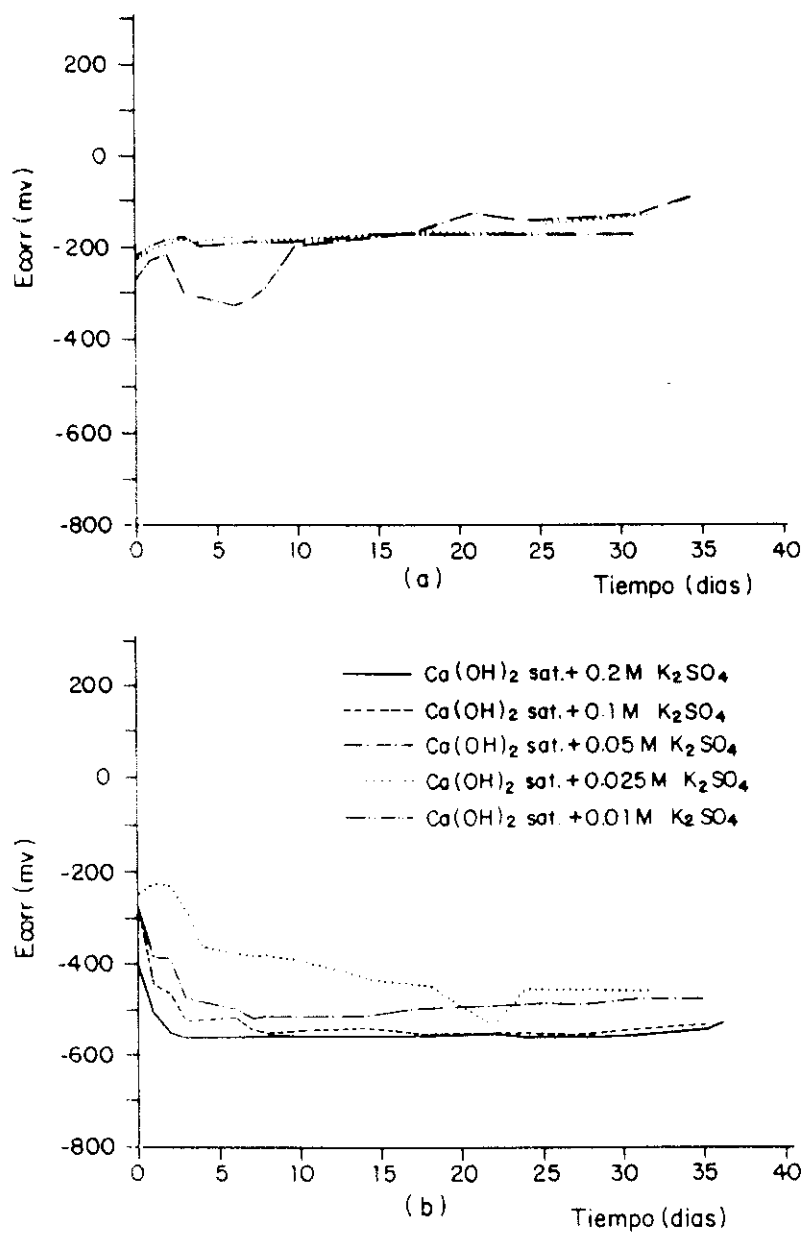


Figura 41.- Evolución del  $E_{corr}$  con el tiempo.

#### IV.2.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ( $I_{corr}$ )

En la figura 42a y 42b se registra el comportamiento electroquímico de los aceros sumergidos en las disoluciones de  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. con varias adiciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Al igual que en el apartado anterior, los resultados se agruparon en gráficos distintos, debido al diferente comportamiento de algunos aceros, aun estando en la misma disolución. Por un lado se agruparon cuando los aceros se pasivaron (figura 42 a) y por otro los que sufrieron de corrosión (figura 42 b).

Para todas las disoluciones ensayadas se observa cómo al inicio del ensayo los valores de velocidad de corrosión medidos son superiores a  $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Los aceros que se corroyeron (figura 42b), dieron unos valores de  $I_{corr}$  que se mantienen por encima del límite de  $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en el transcurso del ensayo, situándose entre  $2 - 4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para la disolución con  $0.025 \text{ M}$  y no supera el límite hasta pasado 8 días de ensayo, alcanzando al final del ensayo valores también más bajos respecto de los obtenidos para las otras concentraciones ( $0.6 - 0.7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

En los aceros que se pasivan (figura 42a), se aprecia una continua disminución de la  $I_{corr}$ , donde ya a partir de los 2 días se encuentran por debajo de  $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Se define aquí también unas concentraciones críticas de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( $0.05$  y  $0.025 \text{ M}$ ) en las que los aceros sumergidos en dichas disoluciones pueden sufrir aleatoriamente velocidades de corrosión importantes o no.

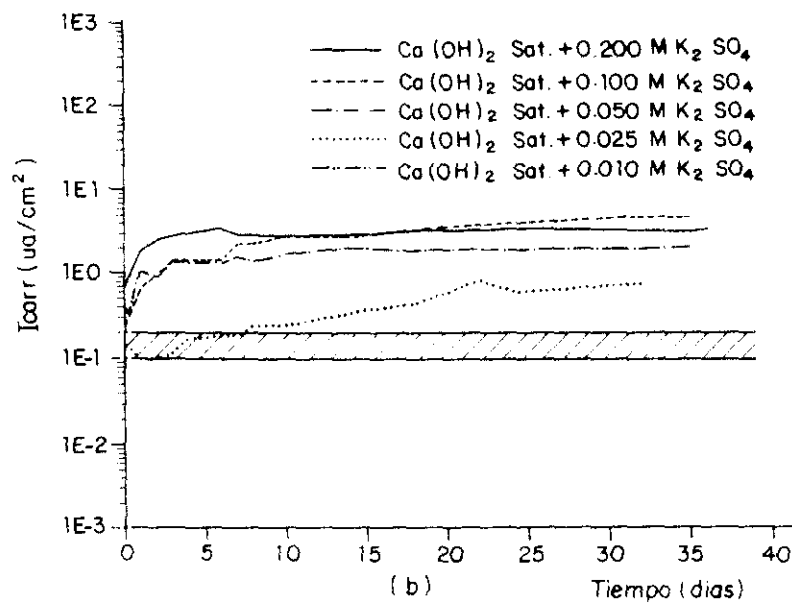
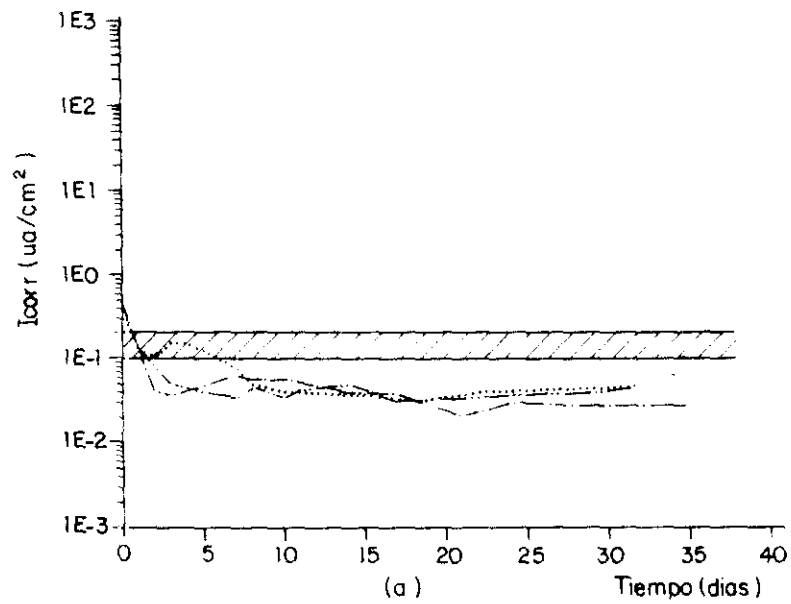


Figura 42.- Evolucion de la  $I_{\text{corr}}$  con el tiempo.

#### IV.2.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE LAS MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION

Al finalizar el tiempo de ensayo se extrajeron los aceros, apreciándose en la mayoría de los casos, a excepción de los aceros de las disoluciones de 0.01 M de  $K_2SO_4$  y algunos de 0.05 y 0.025 M, un ataque localizado en una o ambas interfases cinta-acero (corrosión en resquicio). Los productos de corrosión eran de color verde oscuro en las zonas más externas en contacto con la disolución, y de color negro en contacto con el metal. El producto de color verdoso fué tomando diferentes tonalidades de color pardo al entrar en contacto con la atmósfera.

Una vez decapados y pesados, se correlacionaron las pérdidas de peso sufridas por los aceros con las calculadas a partir de la integración de las áreas delimitadas por las curvas  $I_{corr}$ -tiempo de los gráficos de la figura 42. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 43.

Cuando los aceros sufrieron ataque localizado y presentaron velocidades de corrosión altas (0.2, 0.1, 0.05 y 0.025 M), existe una buena correlación entre las pérdidas de peso determinadas por diferencia de pesada y las calculadas a partir de la técnica electroquímica empleada. Sin embargo, no se observa lo mismo cuando los aceros presentan velocidades de corrosión bajas.

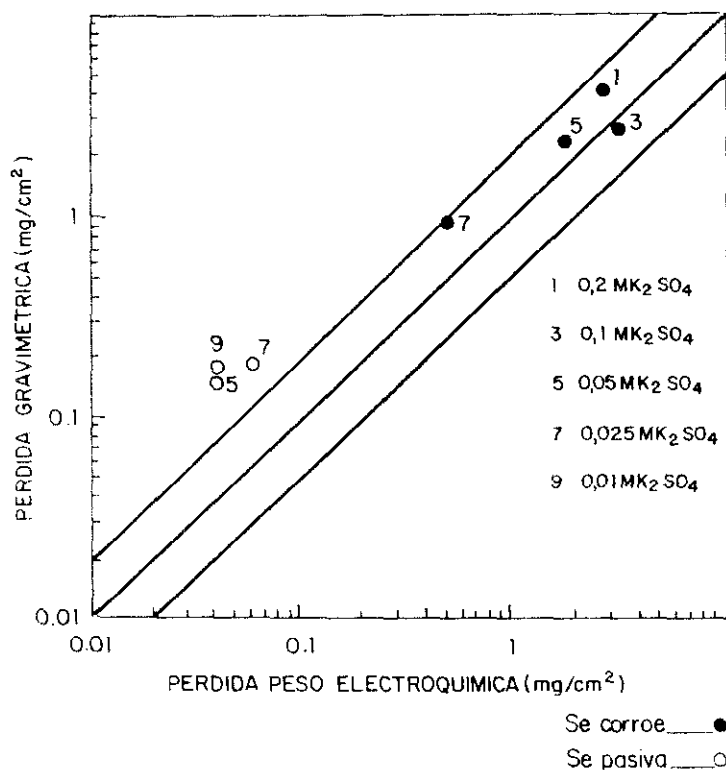


Figura 43.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

#### IV.2.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS

Con el objetivo de profundizar en el estudio sobre el comportamiento electroquímico del acero de pretensado en disoluciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. con diferentes adiciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Así como, para la determinación del posible rango de potenciales donde el acero pudiera sufrir Corrosión Bajo Tensión, se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas a 1000 y 10 mV/min, en condiciones aireadas y desaireadas, y superficies prepolarizadas.

##### IV.2.4.1. RESULTADOS EN CONDICIONES AIREADAS

###### a) Curvas a 10 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10 mV/min, para aceros sumergidos en disoluciones a diferentes concentraciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  se muestran en la figura 44, en condiciones aireadas.

No se aprecian diferencias entre las curvas obtenidas para las diversas concentraciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , registrándose en general intensidades de corriente muy bajas hasta potenciales de +600 mV (ECS) y a partir de este momento un incremento brusco de la intensidad de corriente, correspondiente al desprendimiento de oxígeno.

###### b) Curvas a 1000 mV/min.

En la figura 45 se muestran los resultados obtenidos para el barrido en dirección anódica a 1000 mV/min y en condiciones aireadas.

Se observa la aparición de un pico anódico de relativamente baja intensidad, en una región de potenciales entre -670 y -640 mV (ECS) que tiende a disminuir en intensidad, al decrecer la concentración de sulfatos en el medio. Las densidades de corriente de repasivación también disminuyen con el contenido en  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Es de señalar para las concentraciones de 0.025, 0.05 y 0.01, en el rango de -100 a 0 mV, un aumento gradual de la densidad de corriente, llegando a formar un pequeño plató para finalmente dispararse al alcanzar los valores de potencial de desprendimiento de oxígeno (+600 mV) (ECS). Este efecto se aprecia mejor en las figuras 48 a 50 y podría estar asociado con la formación de algún óxido que confiera propiedades parcialmente pasivantes a la superficie del metal, cuya explicación podría ser algo similar a la aportada para el caso de las disoluciones con  $\text{HCO}_3^-$ .



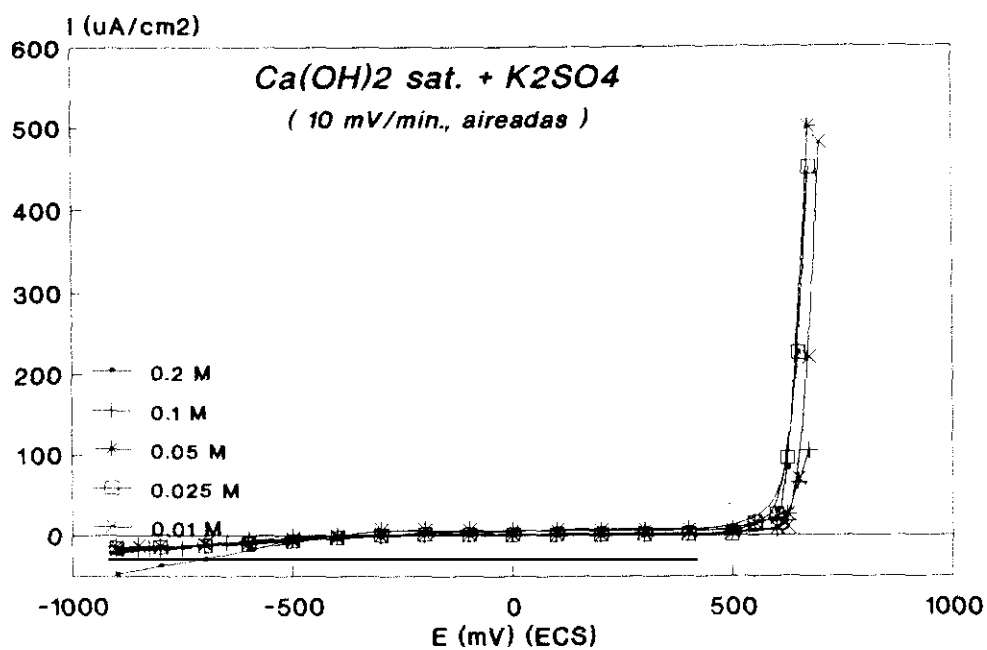


Figura 44.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

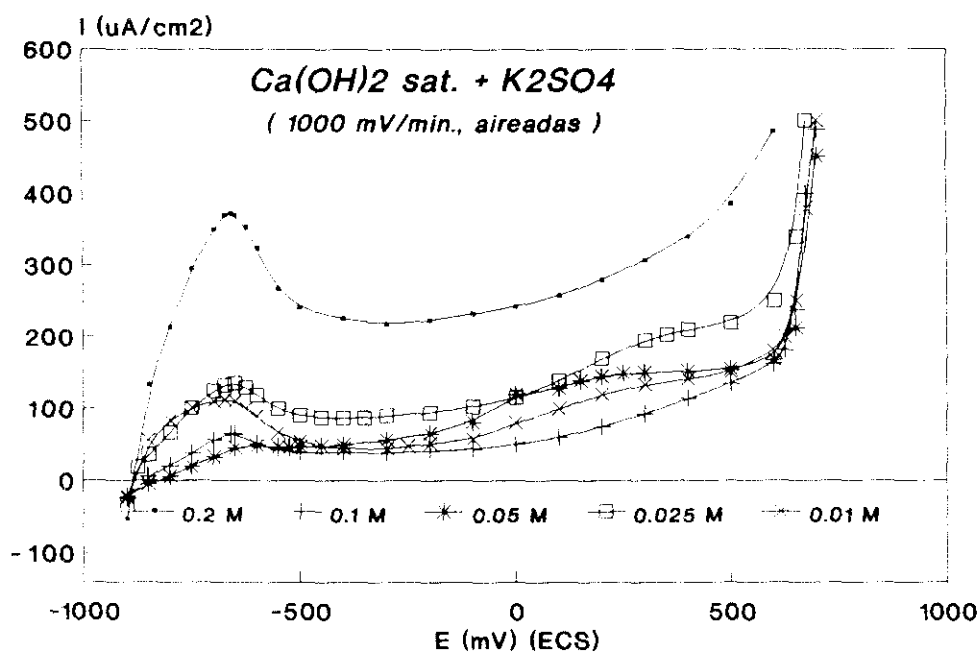


Figura 45.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c) Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

En las figuras 46 a 50, se han representado las curvas a 1000 y 10 mV/min., para el sistema estudiado en condiciones aireadas, con el objetivo de comparar las regiones de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad, junto con zonas de pasividad.

En la Tabla VIII se representan los rangos de potenciales de dichas regiones, así como los valores de intensidad máxima  $I_r$  (curva de barrido rápida) y lenta  $I_l$  (curva de barrido lento), también los valores de  $\Delta I = I_r - I_l$  y  $\Delta I / I_l$ , en las regiones de potencial descritas anteriormente, medidos para cada concentración.

Tabla VIII

$K_2SO_4$ M/L (aireadas)	E act/pasi (mV) (ECS)	$I_r$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_l$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I / I_l$
0.2	-750 a -500	373	-20	393	20
0.1	-700 a -525	65	-11	76	7
0.05	-675 a -500	45	-10	55	6
0.025	-725 a -500	135	-13	148	11
0.01	-750 a -525	112	-10	122	12

Se observa un decrecimiento de los valores de  $\Delta I / I_l$ , a medida que decrece la concentración de sulfatos, aunque los valores de  $\Delta I / I_l$  obtenidos para 0.1, 0.05, 0.025 y 0.01 M son bastante parecidos, siendo a 0.2 M el mayor de todos.

No obstante en ninguna de las disoluciones ensayadas se cumple que:  $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$  y  $\Delta I / I_l > 1000$ . Lo que llevaría a pensar que es poco probable la aparición del fenómeno de la Corrosión Bajo Tensión en estas zonas, según lo predicho por la teoría de Parkins (234).

Sin embargo, se plantea hacer ensayos de CBT en las concentraciones de 0.2 M por ser la condición más activa, en 0.1 M por ser intermedia y en 0.01 M por no apreciarse corrosión.

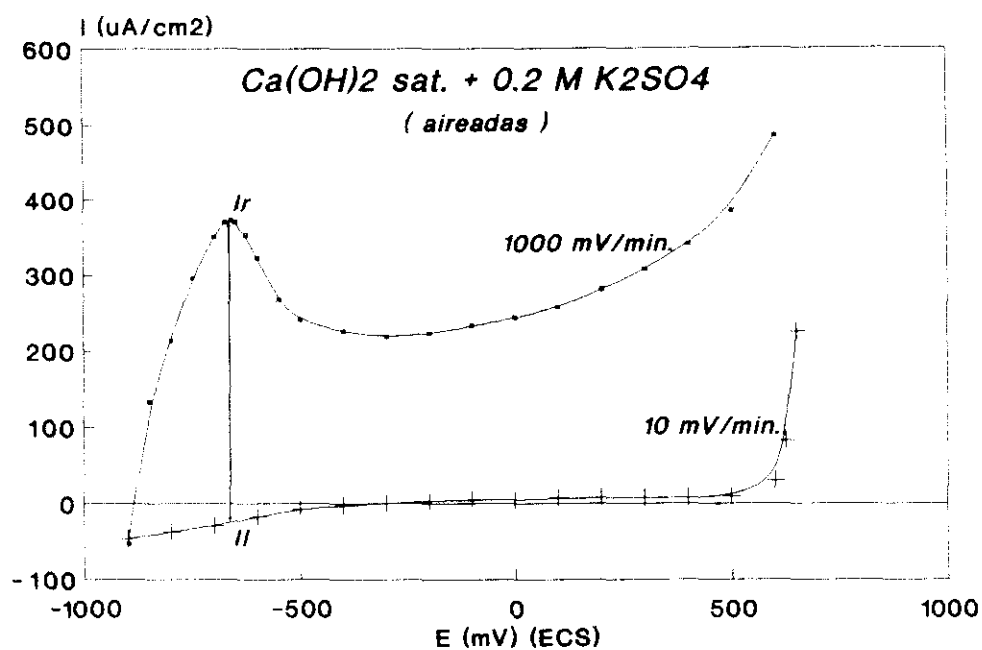


Figura 46.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

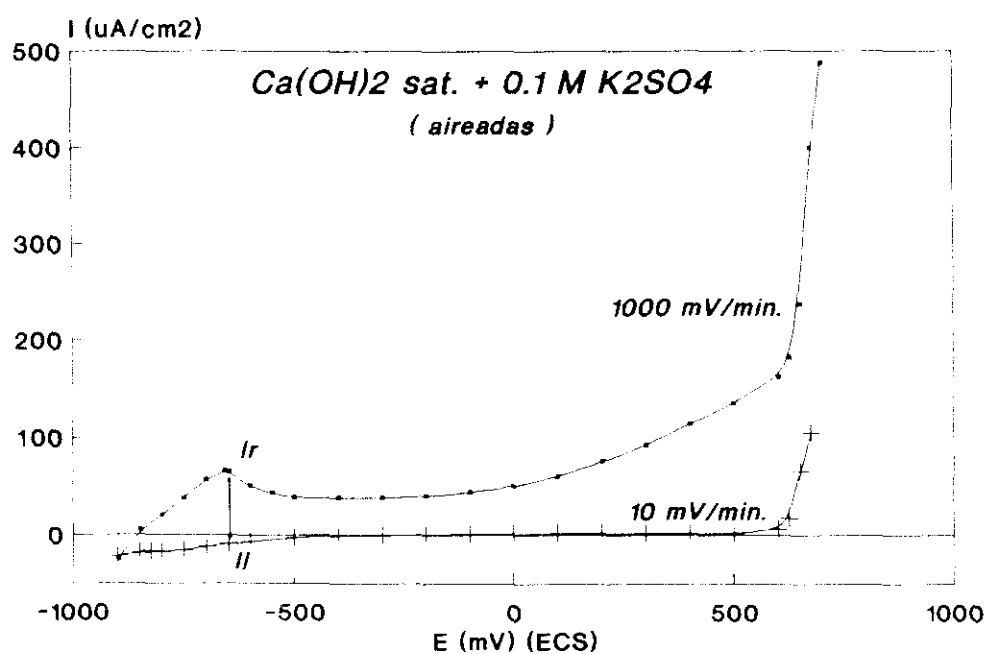


Figura 47.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

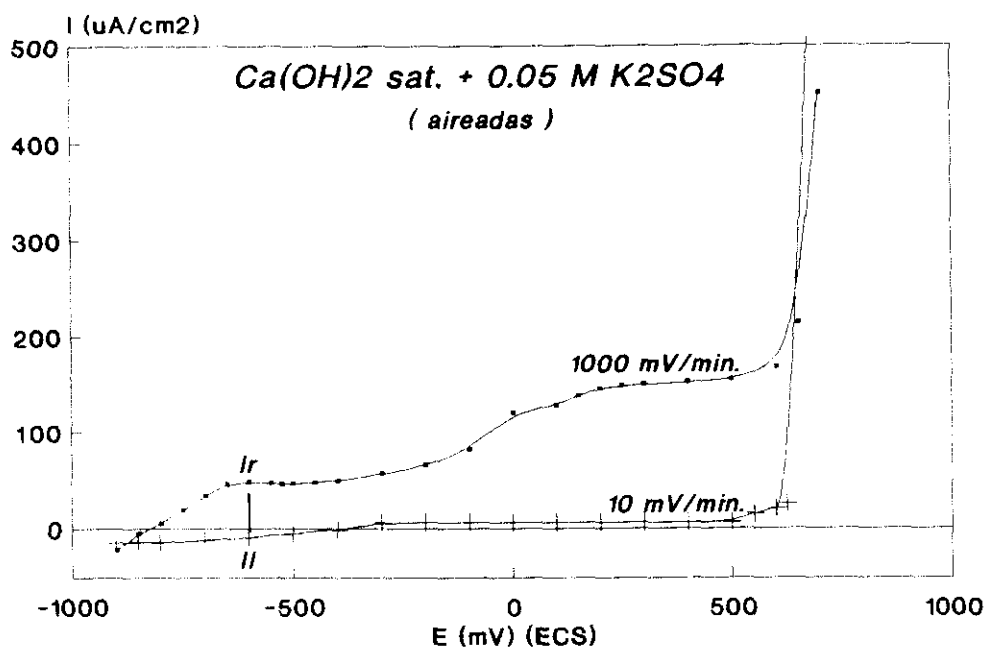


Figura 48.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

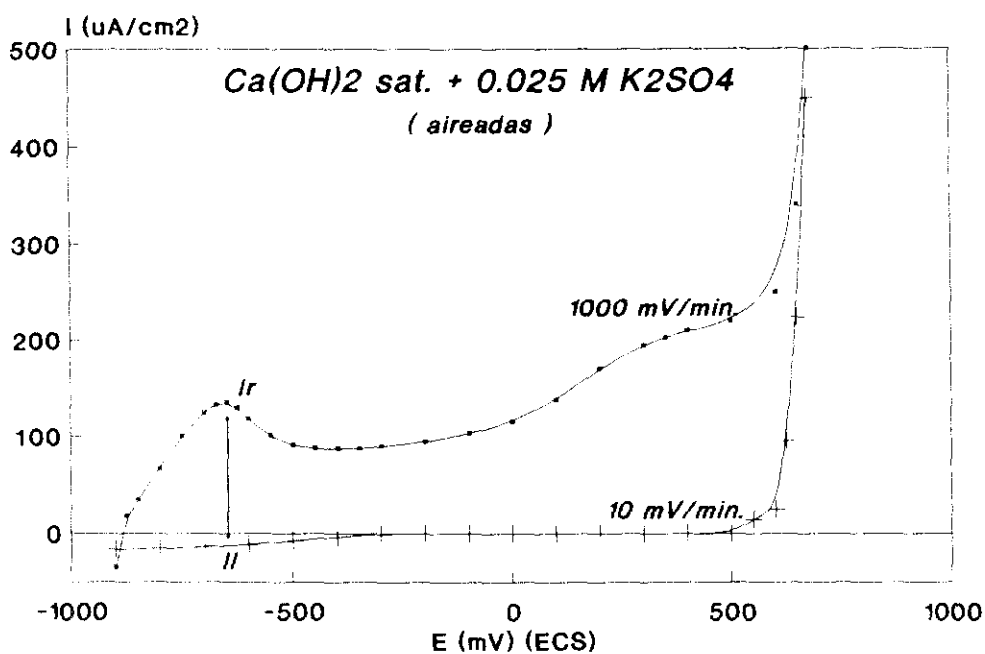
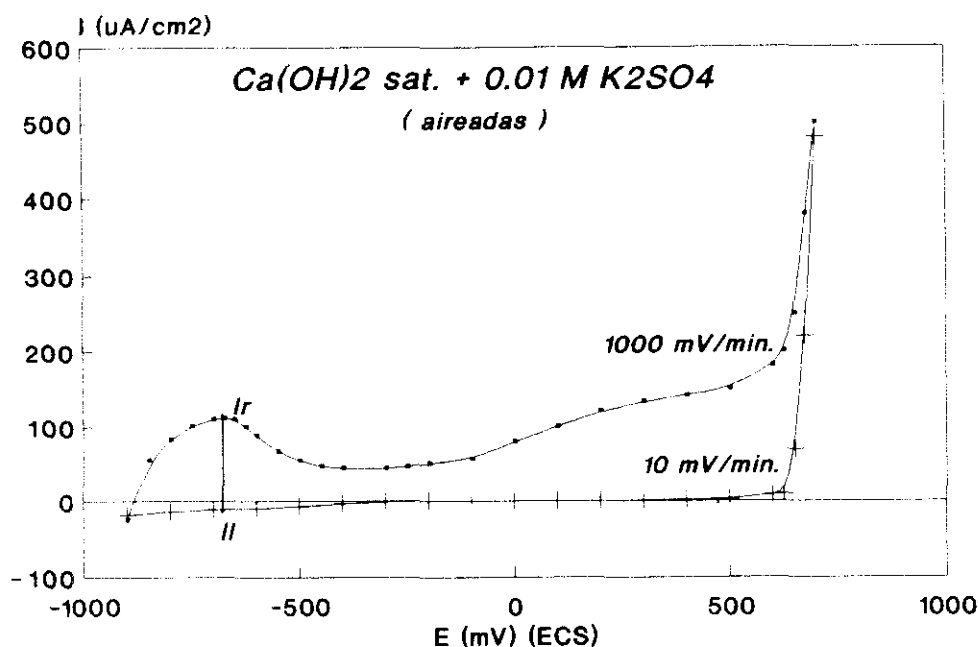


Figura 49.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.



**Figura 50.-** Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

#### IV.2.4.2. RESULTADOS EN CONDICIONES DESAIREADAS.

##### a) Curvas a 10 mV/min.

En la figura 51 se muestran los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10mV/min., en condiciones desaireadas.

No se observan diferencias entre las curvas obtenidas para cada concentración. Siendo además estos resultados similares a los obtenidos en condiciones aireadas.

##### b) Curvas a 1000 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 1000 mV/min., en condiciones desaireadas, se representan en la figura 52, donde se observa la aparición de un pico anódico a los mismos potenciales que en condiciones de aireación.

Respecto a las intensidades de dichos picos, no parece que exista una relación entre éstas y las concentraciones de  $K_2SO_4$ . Siendo las intensidades a 0.1 y 0.01 M las mayores obtenidas, y las registradas para 0.2, 0.05 y 0.025 M son similares entre sí (90-100  $\mu A/cm^2$ ).

Se aprecia de nuevo un ligero incremento en la densidad de corriente en todos los casos, a partir de -200 mV, formando un plató a los +100 mV, siendo éste más destacado en el caso de 0.05 M, hasta llegar a +600 mV (ECS), donde ya ocurre un aumento brusco de la densidad de corriente, relacionado con el desprendimiento de oxígeno.

En una primera comparación entre las curvas obtenidas en condiciones aireadas y desaireadas, se observa que no existen diferencias en cuanto a las regiones de potenciales donde aparecen los picos. Sin embargo, respecto a las intensidades de dichos picos, el de máxima intensidad aparece a diferentes concentraciones de  $K_2SO_4$ . En el caso de las aireadas ocurría a 0.2 M y para las desaireadas a 0.1 M. En general la intensidad de este pico es menor en las desaireadas.

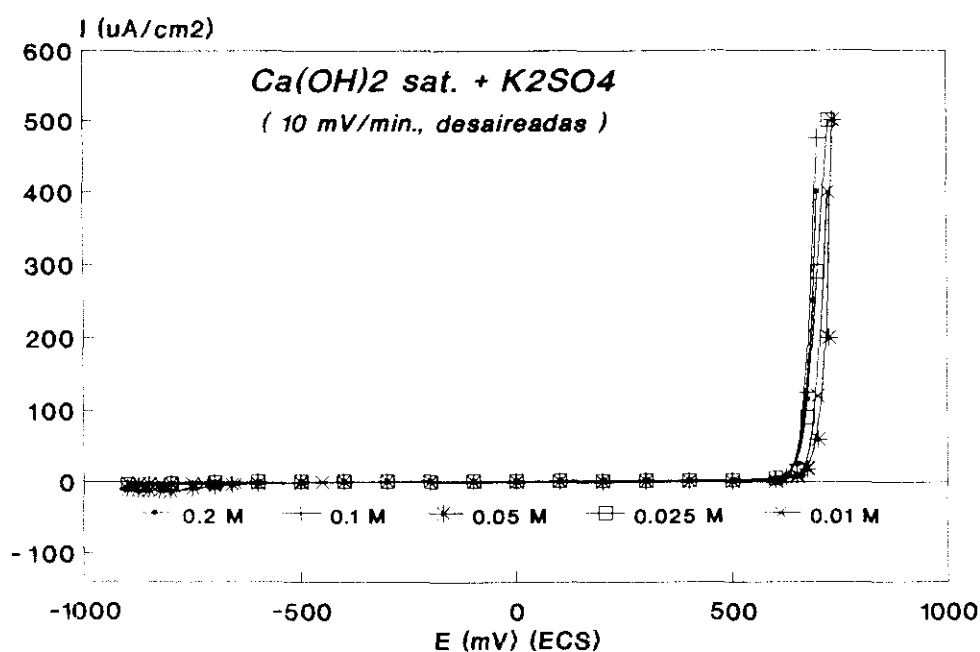


Figura 51.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

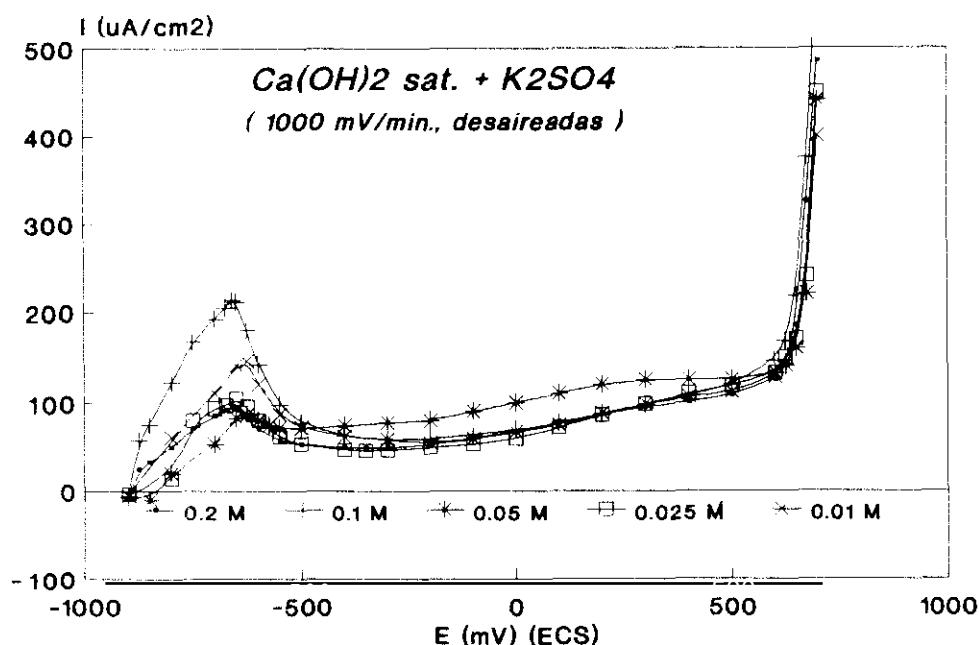


Figura 52.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c) Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

Dada la similitud de las curvas en condiciones aireadas y desaireadas, no se presenta en este apartado la comparación gráfica a 10 y 1000 mV/min. Se dan sin embargo en la tabla IX, las regiones de potencial donde coexiste una mayor actividad junto con una menor, así como los valores de intensidades para cada velocidad de barrido y la relación correspondiente entre ellas.

Tabla IX

K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M/L desaireada	E act/pasi (mV) (ECS)	I <sub>R</sub> <sup>2</sup> (μAcm <sup>2</sup> )	I <sub>L</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	ΔI (μA/cm <sup>2</sup> )	ΔI/I <sub>L</sub>
0.2	-750 a -500	95	-2	97	49
0.1	-750 a -525	214	-3	217	72
0.05	-675 a -500	87	-3	90	30
0.025	-750 a -500	104	-3	107	36
0.01	-700 a -500	146	-3	149	50

No se aprecia una relación entre los valores obtenidos de  $\Delta I/I_0$  y la concentración de  $K_2SO_4$  en la disolución. El mayor valor de  $\Delta I/I_0$  obtenido es para la disolución de 0.1 M, siendo éste de 72. Se destaca que para todas las concentraciones estudiadas, los valores obtenidos de  $\Delta I/I_0$  son mayores que para las ensayadas en condiciones aireadas (Tabla IX).

#### IV.2.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS

El registro de la intensidad de corriente a potencial constante, se realizó con el fin de determinar el potencial límite, por debajo del cual el acero no es susceptible de sufrir corrosión, así como determinar las características del mismo (localizado o generalizado).

Los ensayos fueron hechos para todas las concentraciones de  $K_2SO_4$  estudiadas, en condiciones aireadas y desaireadas en algunos casos. El tiempo de duración del ensayo fue de 24 horas.

##### IV.2.5.1. RESULTADOS EN CONDICIONES AIREADAS.

Los ensayos fueron realizados para todas las concentraciones estudiadas (0.2, 0.1, 0.05, 0.025 y 0.01 M  $K_2SO_4$ ). Se hizo un barrido completo desde -700 hasta +800 mV (ECS), para la disolución ensayada a 0.2 M, a las restantes concentraciones, se trabajó solamente a los potenciales necesarios para determinar el potencial límite o potencial de ruptura,  $E_r$ .

Los resultados obtenidos se representan en las figuras 53 a 57, mediante las cuales se han extraído los potenciales de ruptura ( $E_r$ ), que se dan en la Tabla X.

Tabla X

$K_2SO_4$ M/L	0.2	0.1	0.05	0.025	0.01
E (mV) (ECS)	-400	-400	-400	-300	no sufrió ataque



Se observa, que el potencial por debajo del cual el acero no sufre ataque localizado, parece tender a valores más positivos a medida que la concentración de sulfato decrece, hasta la de 0.01 M  $K_2SO_4$ , donde el acero se pasiva.

El tiempo de inducción, determinado por el tiempo que tarda en producirse un aumento brusco de la densidad de corriente, decrece a medida que el potencial de ensayo se hace más positivo. Por otra parte, este tiempo se hace mayor a medida que decrece el contenido de  $K_2SO_4$  en el medio.

En la figura 58 se representan los valores de la densidad de corriente obtenidos, en valor absoluto, al final del ensayo (24 horas) cuando ésta se ha estabilizado y en función del potencial de ensayo.

Para el caso de la disolución a 0.2 M  $K_2SO_4$ , que fue la estudiada con más detalle, pueden definirse cuatro regiones diferentes:

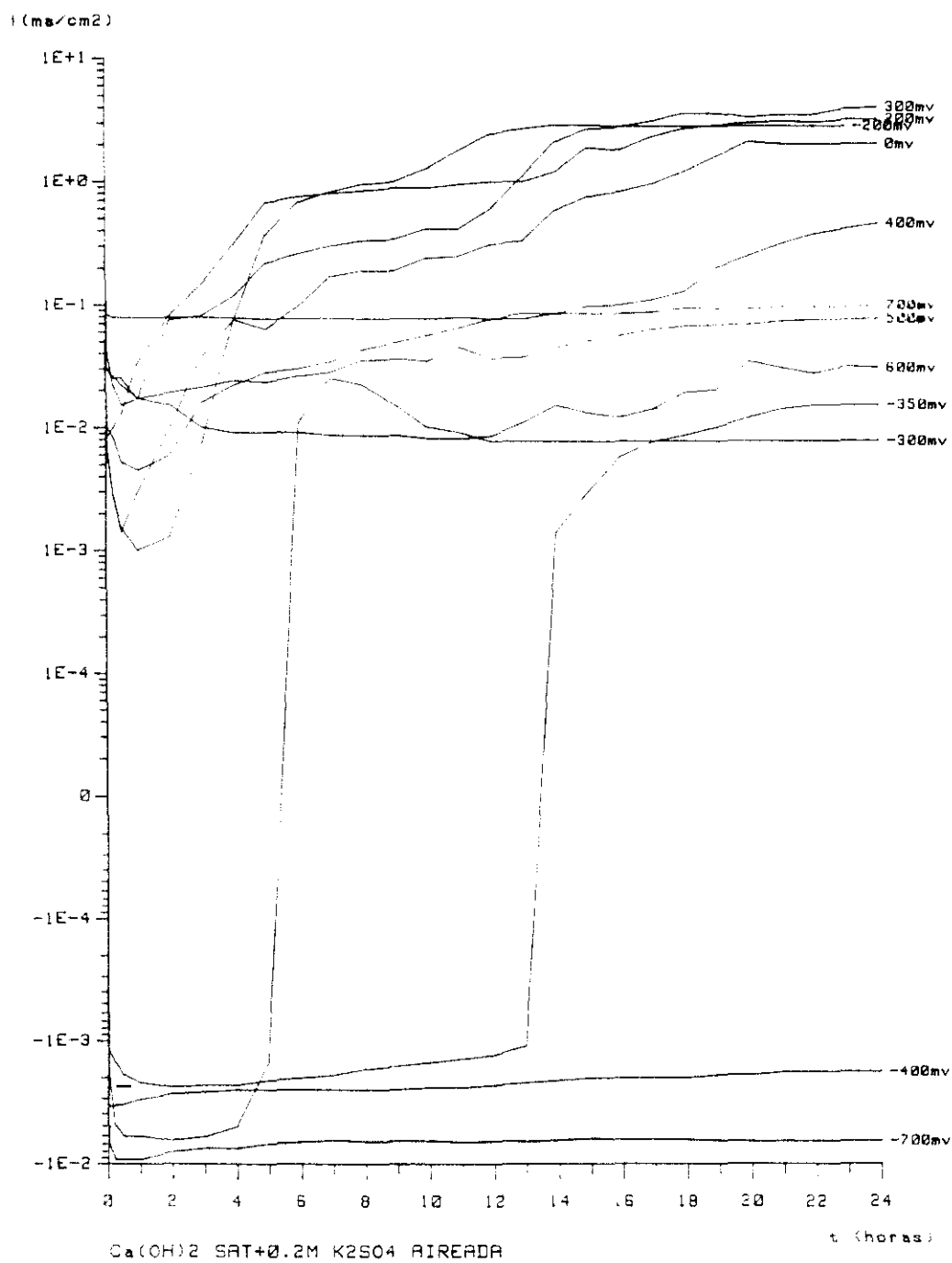
La **primera**, que comprende desde los potenciales de desprendimiento de hidrógeno y -400 mV (ECS), con intensidades finales entre  $10^2$  y 0  $\mu A/cm^2$ , las cuales decrecen al desplazarse el potencial a valores más positivos.

La **segunda** entre -350 y -300 mV, con intensidades finales que crecen al desplazarse el potencial a valores más positivos, llegando a valores de  $10^2 \mu A/cm^2$ .

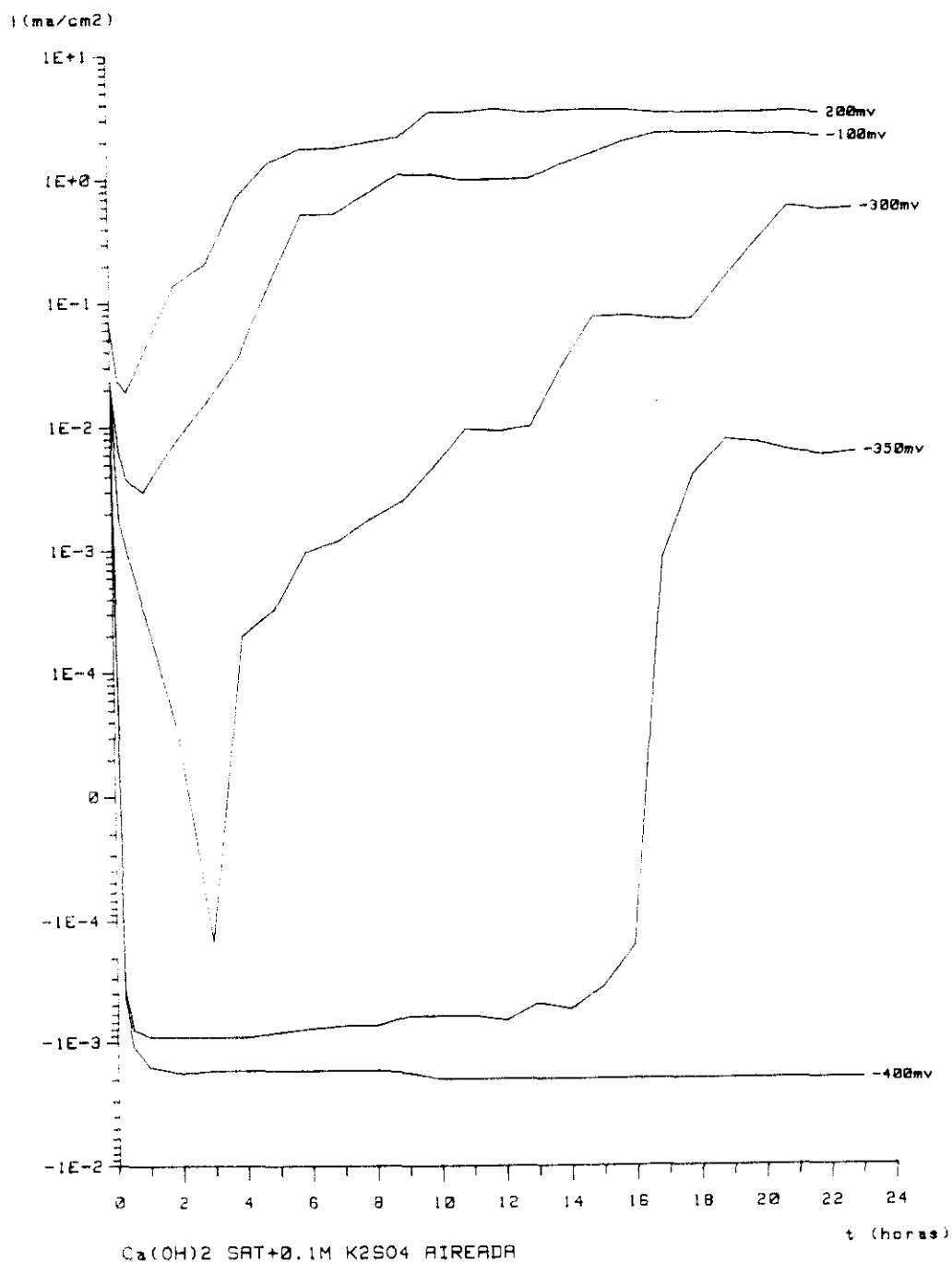
La **tercera**, entre -300 a +300 mV con elevadas intensidades finales y constantes ( $3 \times 10^3 \mu A/cm^2$ ) y por tanto de una corrosión más activa.

La **cuarta**, entre +300 a +600 mV, con intensidades finales que decrecen ligeramente al desplazarse el potencial a valores más positivos ( $10^1 \mu A/cm^2$ ), hasta llegar al desprendimiento de oxígeno, donde empezaría a incrementarse.

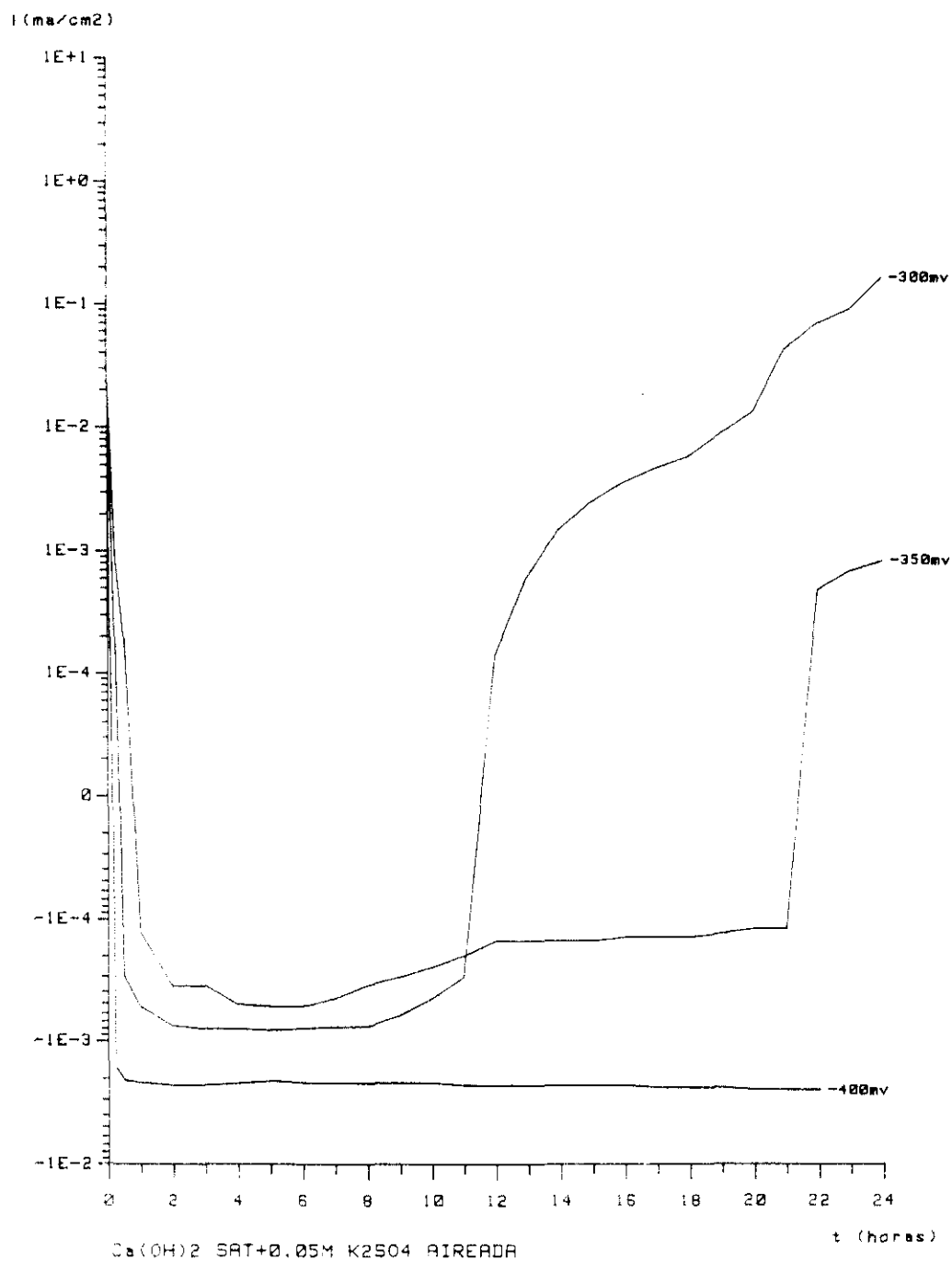
Finalmente destacar que para los ensayos en la disolución 0.01 M, las intensidades son mucho menores respecto de las obtenidas para 0.2 M  $K_2SO_4$ , en la misma región de potenciales.



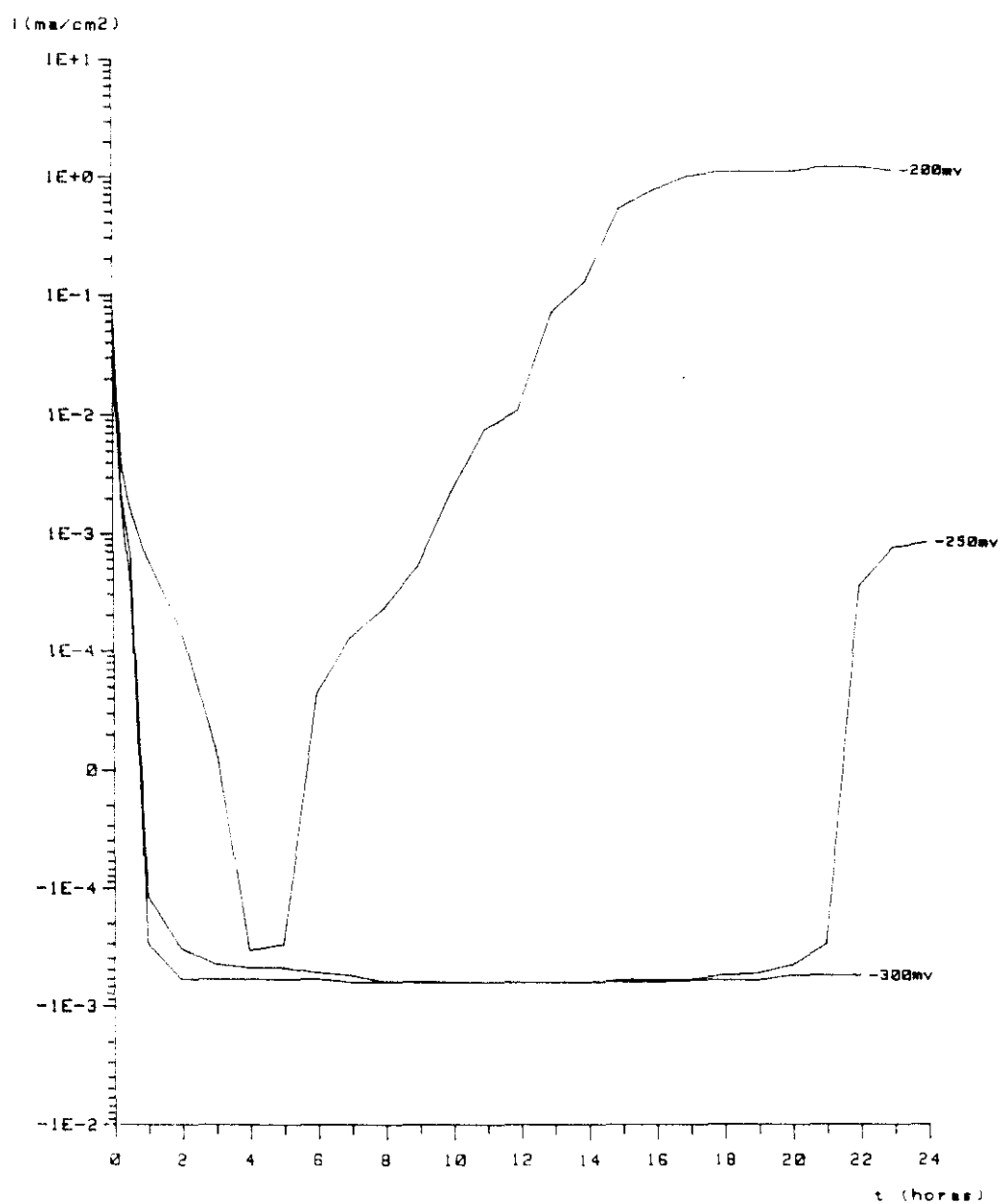
**Figura 53.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



**Figura 54.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.

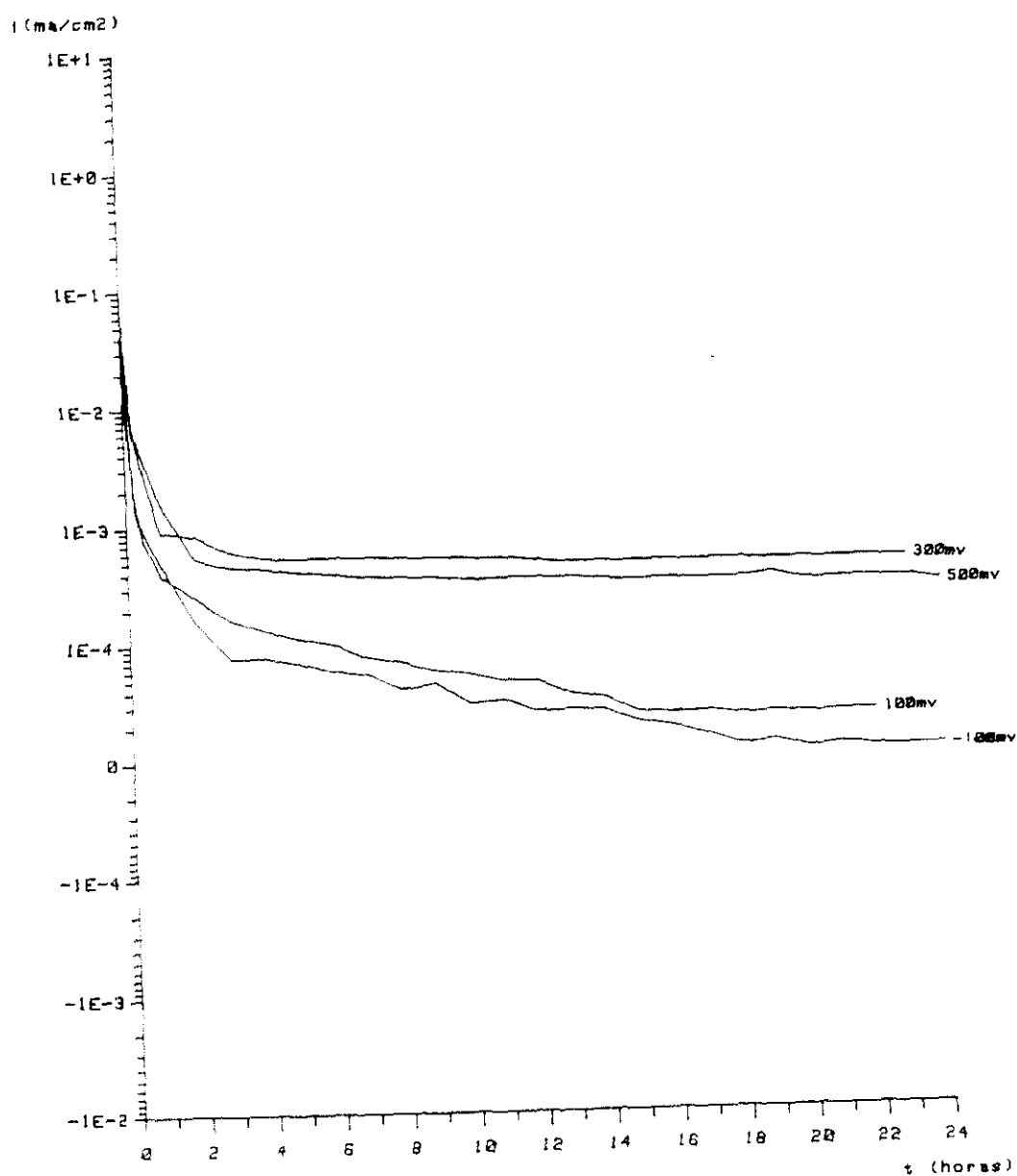


**Figura 55.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



Ca(OH)<sub>2</sub> SAT+0.025M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> AIREADA

Figura 56.- Evolución de la intensidad de corriente a potencial constante.



$\text{Ca(OH)}_2$  SAT+0.01M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  AIREADA

**Figura 57.-** Evolución de la intensidad de corriente a potencial constante.

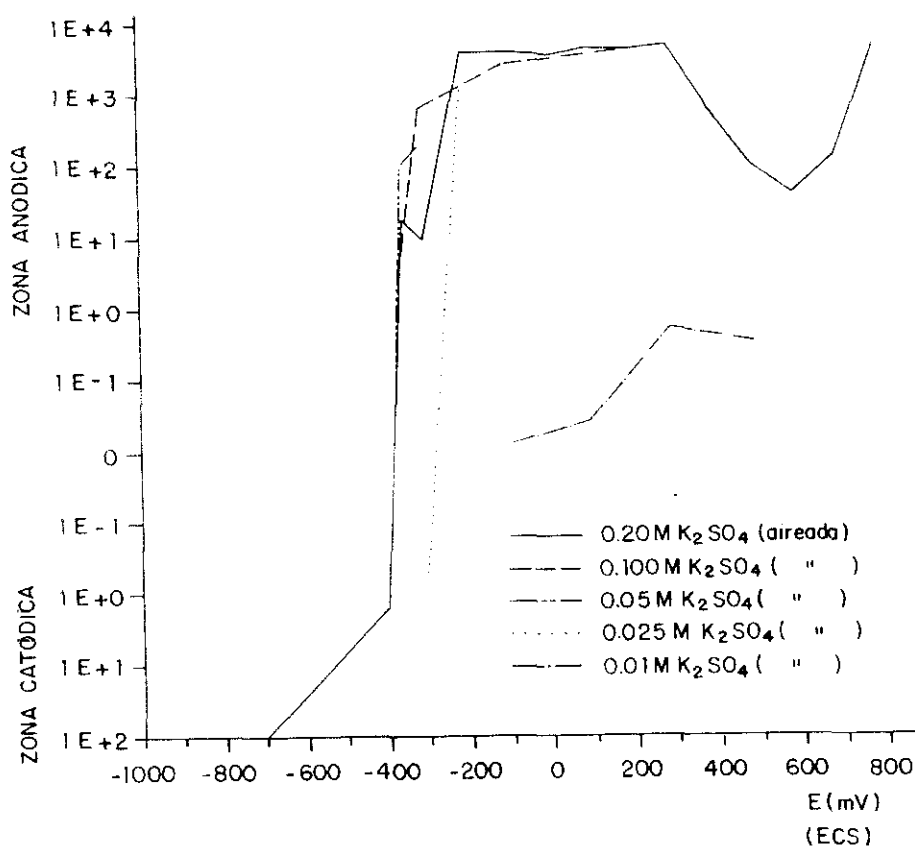


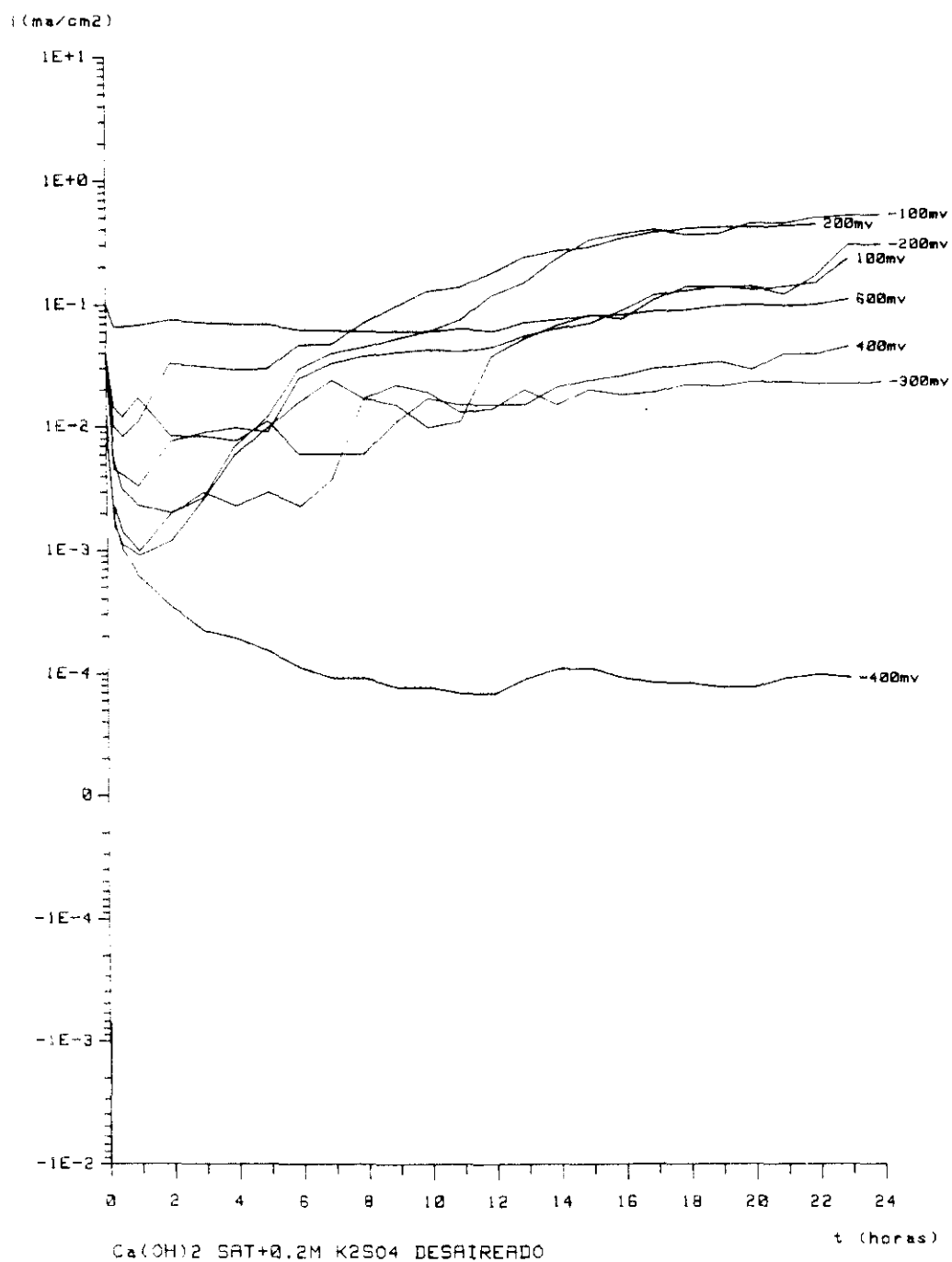
Figura 58.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

#### IV.2.5.2. RESULTADOS EN CONDICIONES DESAIREADAS Y CONVECCION.

Los ensayos fueron realizados en disoluciones de 0.2 y 0.1 M de  $K_2SO_4$  y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 59 y 60. Los resultados obtenidos, para ambas concentraciones, indicaron que el límite del potencial por debajo del cual el acero no sufre ataque localizado, se sitúa en valores cercanos a los -400 mV (ECS).

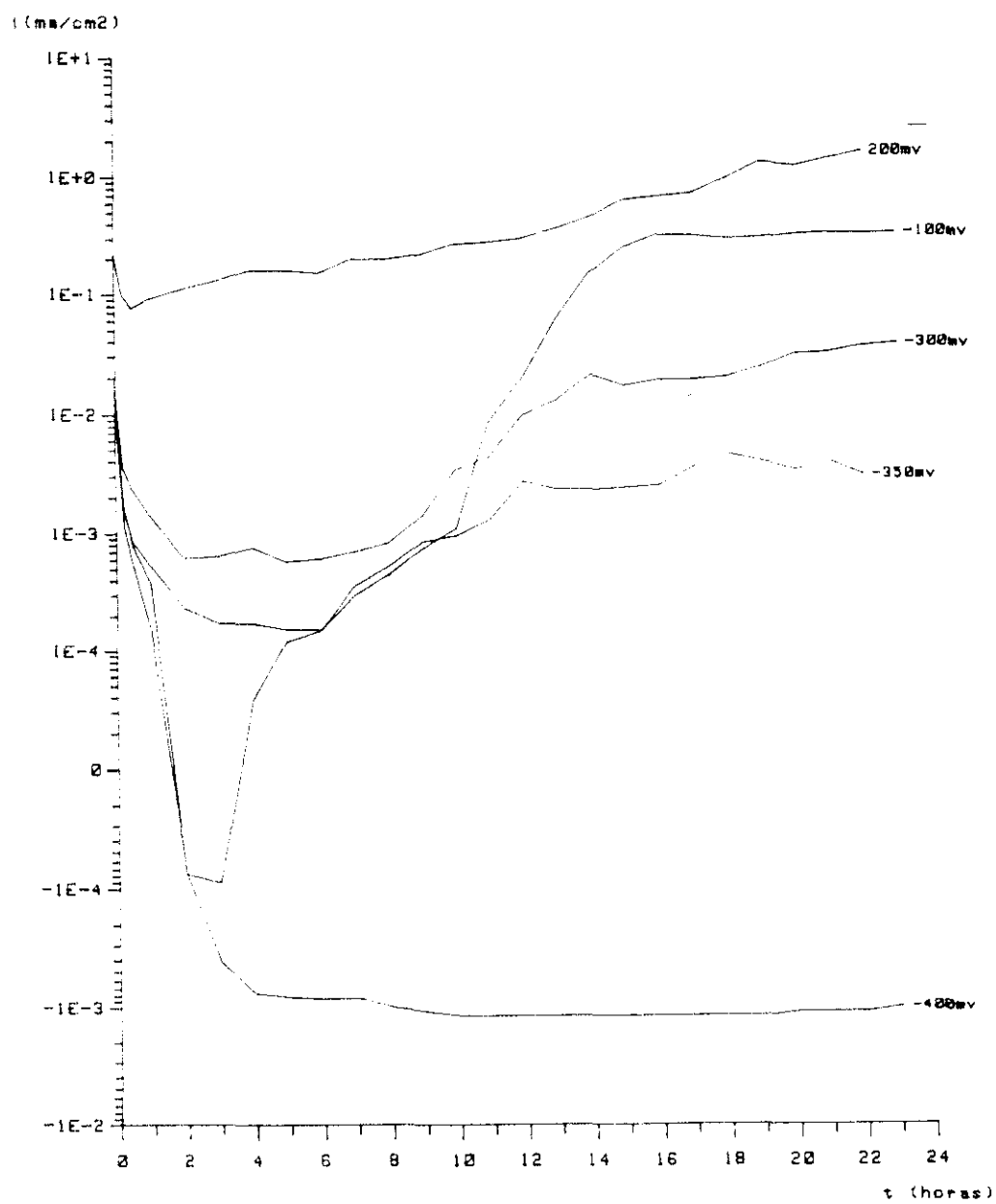
Donde al igual que los ensayos realizados en condiciones aireadas, el tiempo de inducción se hace menor a medida que vamos a potenciales más positivos y por otro lado a menor concentración de sulfato el tiempo de inducción será mayor.

En la figura 61, se representan los valores obtenidos de las densidades de corriente a las 24 horas en función del potencial de ensayo, para las disoluciones de 0.2 y 0.1 M  $K_2SO_4$ . En ella se aprecia que las densidades de corriente obtenidas en condiciones desaireadas y con la agitación del flujo de  $N_2$  son algo menores que en las aireadas.



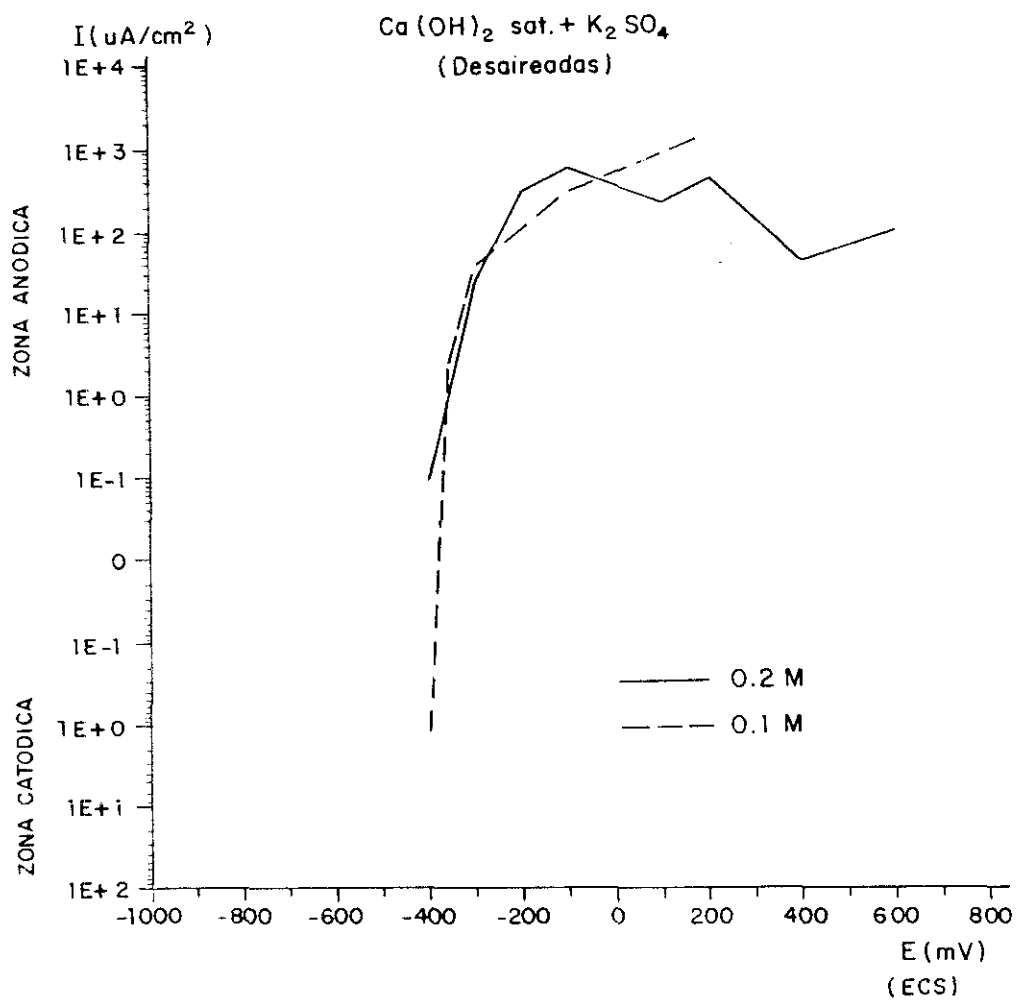
**Figura 59.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.





Ca(OH)<sub>2</sub> SAT+0.1M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> DESAIRERDA

Figura 60.- Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



**Figura 61.-** Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.

## IV.2.5.3. OBSERVACIONES VISUALES DE LOS ACEROS ENSAYADOS.

Tras cada ensayo potencioestático, los aceros fueron examinados para determinar el grado y tipo de ataque sufrido. A continuación se hace una descripción para cada una de las disoluciones ensayadas.

a) 0.2 M  $K_2SO_4$  ( aireadas )

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+700	resquicios y picaduras (pocas)
+600	resquicios y picaduras (muchas)
+500	resquicios y picaduras (pocas)
+400	resquicios, ataque local y picaduras
+300	resquicios, ataque local y picaduras
+200	resquicios, ataque local extendido
+100	resquicios, ataque local muy extendido
0	resquicios, ataque local muy extendido
-100	resquicios, ataque local muy extendido
-200	resquicios, ataque local muy extendido
-300	resquicio en una interfase y picaduras en la otra
-350	resquicios en ambas interfases
-400	sin ataque
-700	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en las fotografías 9. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado, es como el descrito en la figura 62.

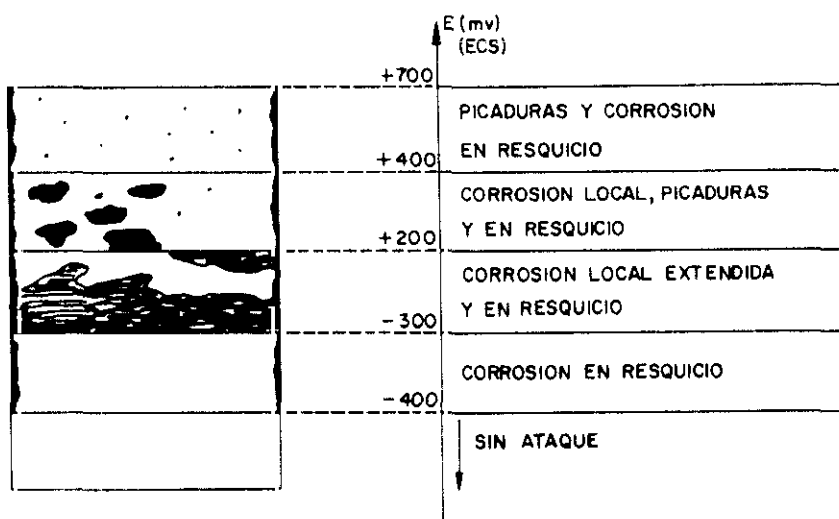


Figura 62.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones aireadas de  $Ca(OH)_2$  sat. + 0.2 M  $K_2SO_4$ .

b) 0.2 M  $K_2SO_4$  ( desaireadas y con convección )

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+600 .....	resquicio y picaduras
+400 .....	resquicio y picaduras (mayores)
+200 .....	resquicio, picaduras y ataque local próximo a las interfases
-100 .....	resquicio y ataque local mayor en una interfase
-200 .....	resquicio y ataque local próximo a las interfases
-300 .....	resquicio en una interfase y picaduras en la otra
-400 .....	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en la fotografía 10. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la figura 63.

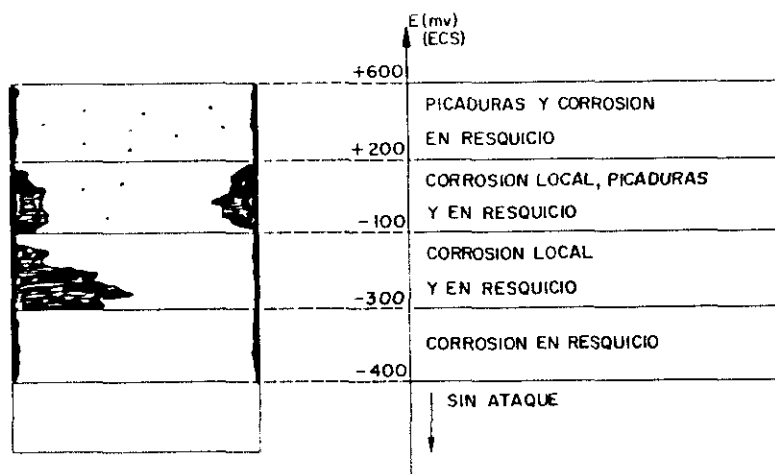


Figura 63.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones desaireadas y con convección de  $Ca(OH)_2$  sat. + 0.2 M  $K_2SO_4$ .

c) 0.1 M  $K_2SO_4$  ( aireadas )

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+200 .....	resquicio y ataque local extendido
-100 .....	resquicio y ataque local extendido (menor que en +200)
-300 .....	resquicio y ataque local (formando cordones que unen ambas interfases)
-350 .....	picaduras en ambas interfases (resquicio)
-400 .....	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados se observa en la fotografía 11. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la siguiente figura 64.

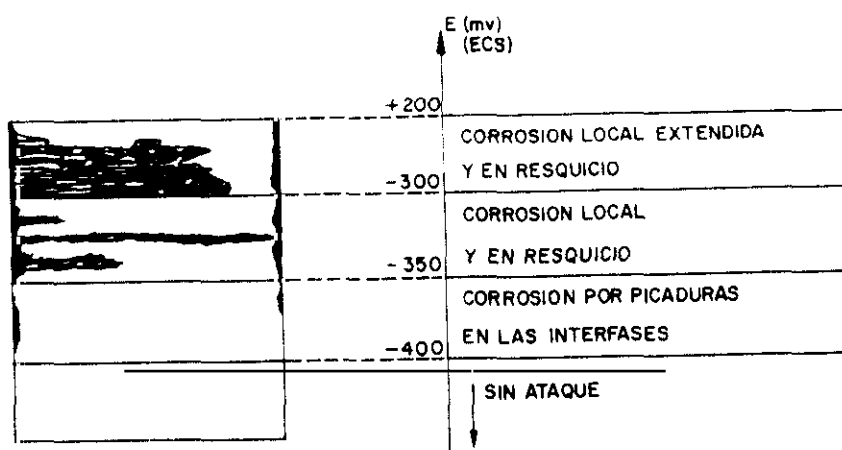


Figura 64.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones aireadas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

d) 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ( desaireadas y con convección )

Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
+200 .....	resquicios y picaduras
-100 .....	resquicio en una interfase y ataque local
-300 .....	resquicios
-350 .....	resquicio en una interfase
-400 .....	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se observa en la fotografía 12. La representación esquemática de los tipos de ataque encontrado es como el descrito en la figura 65.

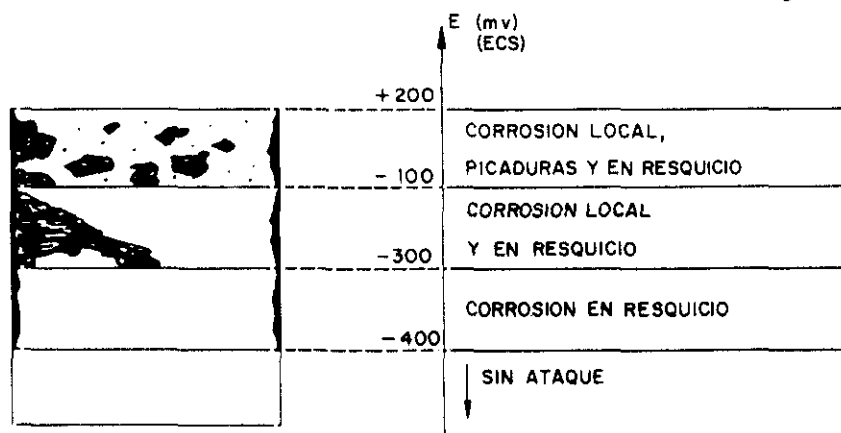








Figura 65.- Representación del tipo de ataque en función del potencial, para los aceros ensayados en las disoluciones desaireadas y con convección de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

e) 0.05 M  $K_2SO_4$  ( aireadas )

	Potencial (mv) (ECS)	Observaciones
	- 300.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 350.....	CORROSION EN RESQUICIO
	- 400.....	SIN ATAQUE

El aspecto final de los aceros ensayados se aprecia en la fotografía 13.

f) 0.025 M  $K_2SO_4$  ( aireadas )

	Potencial (mv) (ECS)	Observaciones
	- 200.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 250.....	CORROSION LOCAL Y EN RESQUICIO
	- 300.....	SIN ATAQUE

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 14.

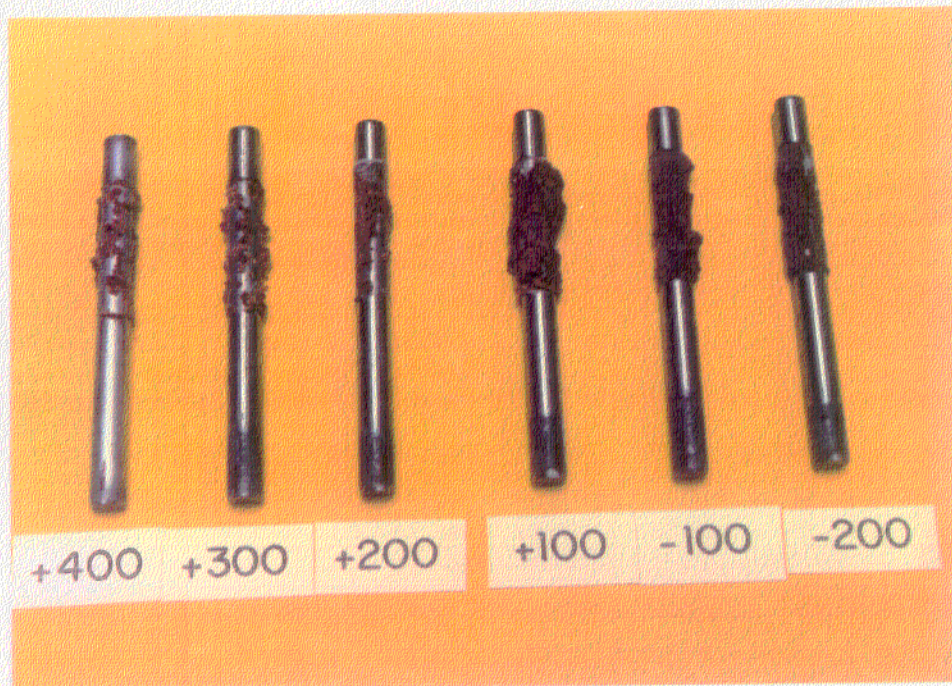
g) 0.01 M  $K_2SO_4$  ( aireadas )

Los aceros ensayados a los potenciales de: +500, +300, +100 y -100 mV (ECS), no sufrieron ataque. El aspecto final de los mismos, se observa en la fotografía 15.

Finalmente decir que siempre que hubo ataque, se apreció un producto de corrosión negro en el fondo y sobre éste, otro de aspecto verde oscuro y algo blanco más superficialmente, que se transforma en uno de color pardo amarillento al estar un tiempo en contacto con la atmósfera.

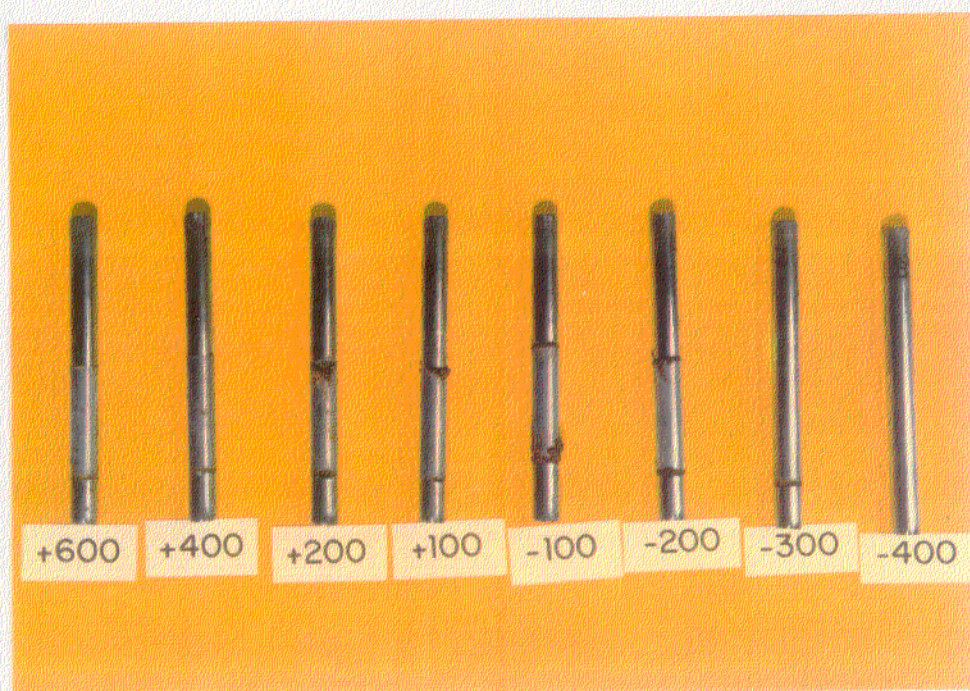
Es de destacar también, una mayor cantidad de productos de corrosión, así como un ataque local más extendido, en los aceros sumergidos en las disoluciones aireadas respecto a las desaireadas y con el flujo continuo de  $N_2$ .





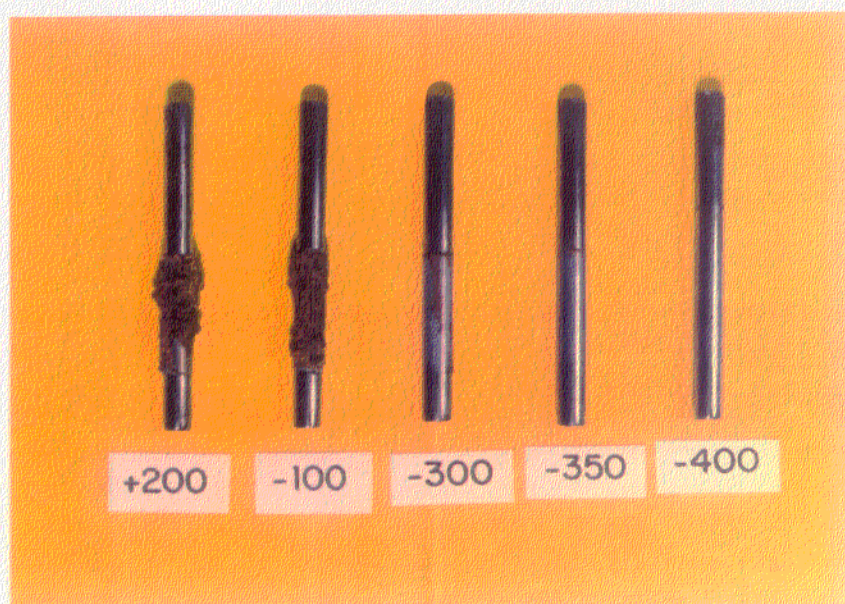
**Fotografía 9.-** Aspecto final de los aceros ensayados, potenciostáticamente en una disolución aireada de  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $0.2 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .





**Fotografía 10.-**

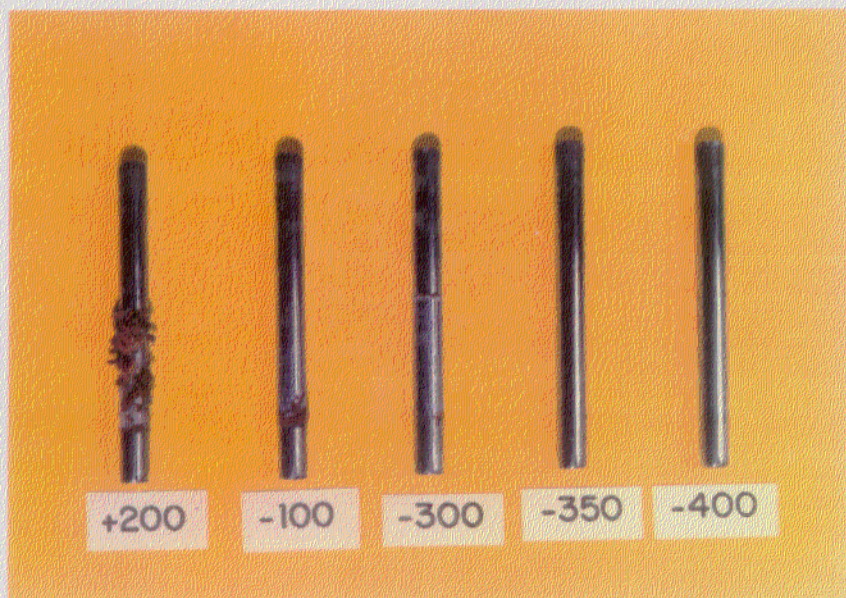
Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución desaireada y agitada de  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $0.2 \text{ K}_2\text{SO}_4$ .



**Fotografía 11.-**

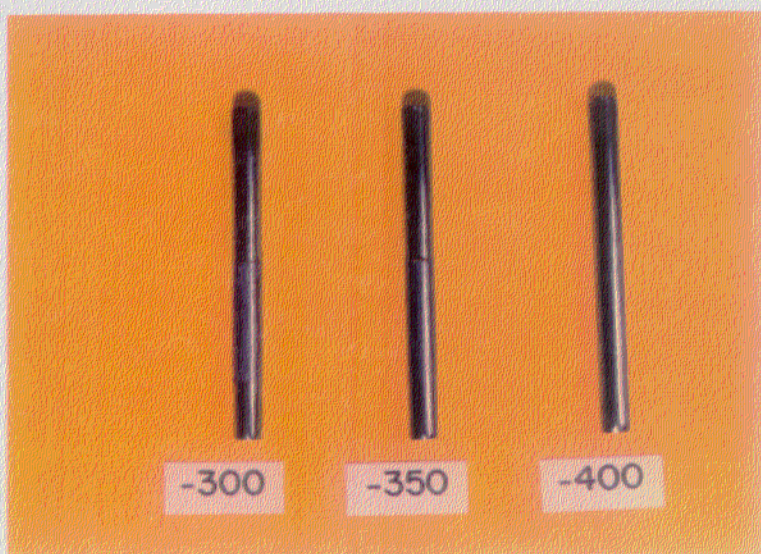
Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. +  $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ .





Fotografía 12.-

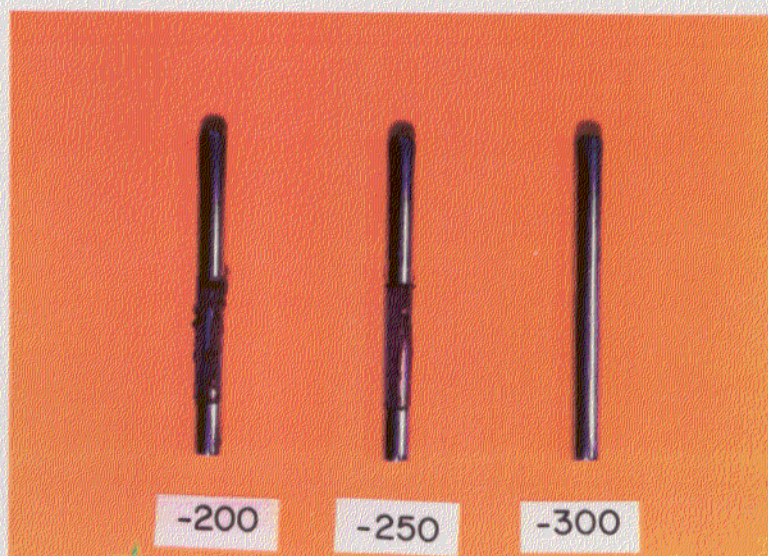
Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución desaireada y agitada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



Fotografía 13.-

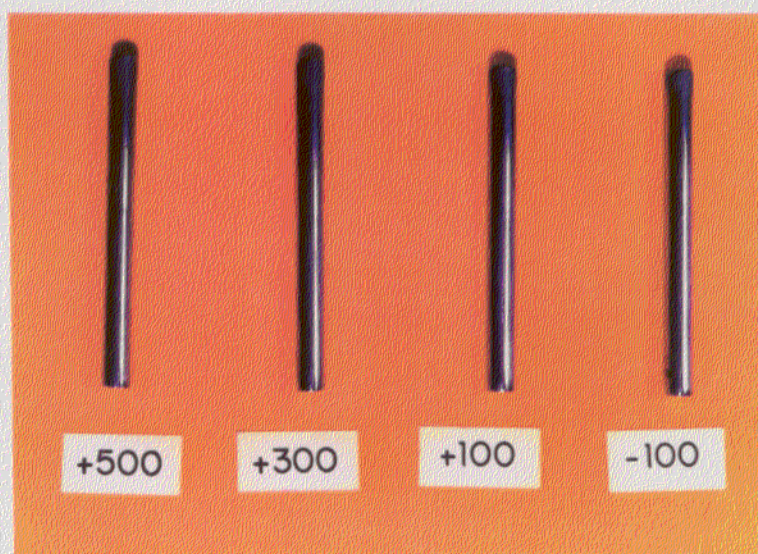
Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.05 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .





Fotografía 14.-

Aspecto final de los aceros ensayados potenciostáticamente, en una disolución aireada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.025 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



Fotografía 15.-

Aspecto final de los aceros ensayados potenciostáticamente, en una disolución aireada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. + 0.01 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .



#### IV.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS ELECTROQUIMICOS EN PRESENCIA DE NITRITOS (MEDIOS CARBONATADOS Y ALCALINOS CON SULFATOS)

Los estudios realizados en este medio, se hicieron en condiciones aireadas y en algunos casos en condiciones desaireadas.

La composición de las disoluciones ensayadas y el pH de las mismas se da en la tabla XI.

Tabla XI

0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ + adición de	[ M/L ]	pH
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0.01	$7.7 \pm 0.1$
$\text{NaHCO}_3$	0.05	$6.9 \pm 0.1$
	0.1	$6.9 \pm 0.1$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat + $\text{K}_2\text{SO}_4$	0.01	—
	0.025	$12.0 \pm 0.1$
	0.05	$12.3 \pm 0.1$
	0.1	$12.3 \pm 0.1$
	0.2	$12.8 \pm 0.1$

##### IV.3.1. MEDIDAS DEL POTENCIAL DE CORROSION ( $E_{\text{corr}}$ )

Los ensayos realizados para ambos sistemas se hicieron en condiciones aireadas.

##### IV.3.1.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

En la figura 66 se representan los valores del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) registrados durante el ensayo (45 días).

Los  $E_{\text{corr}}$  iniciales obtenidos tanto para las disoluciones con bicarbonatos, como las de carbonatos estaban alrededor de los 0 mV (ECS), indicativo de un estado de corrosión no activa. La tendencia hasta el final del ensayo, es un incremento hacia valores más positivos.

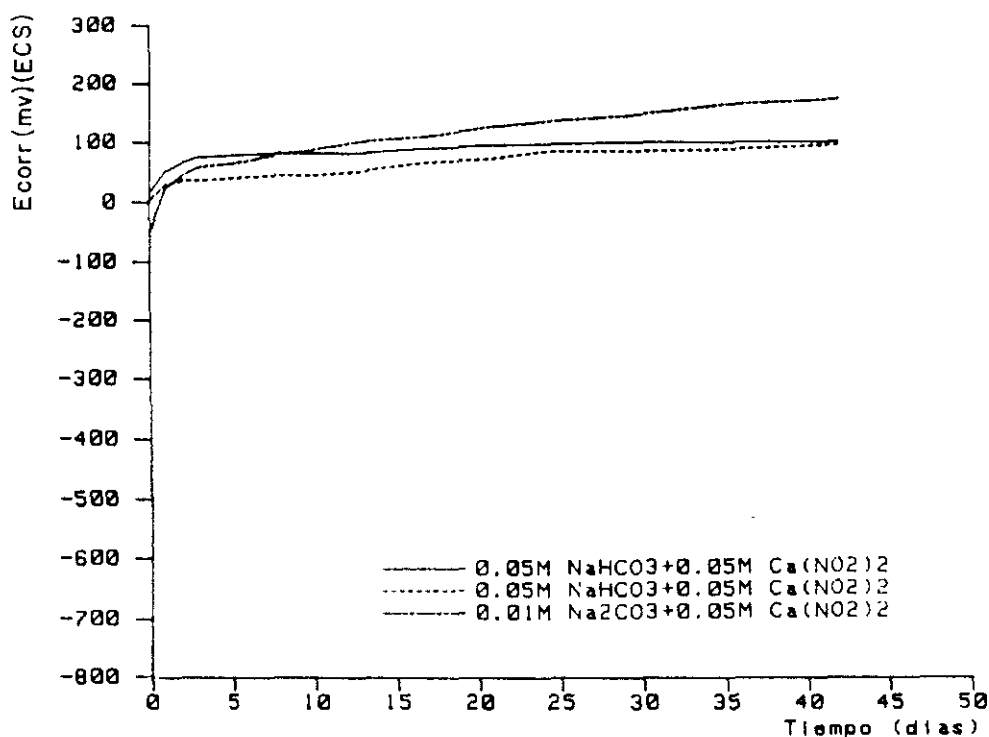


Figura 66.- Evolución del  $E_{corr}$  con el tiempo.

#### IV.3.1.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En la figura 67 se dan valores del  $E_{corr}$  registrados para todas las concentraciones de  $K_2SO_4$ .

Al igual que en ausencia de nitritos, aceros que se encontraban en la misma disolución ( 0.2 M ), unos sufrieron ataque localizado y otros no.

Se observa ataque localizado en unos aceros y en otros no en la disolución de 0.2 M  $K_2SO_4$ , siendo sus  $E_{corr}$  iniciales respectivos alrededor de unos -300 mV (ECS), cuando el acero se corroe decrece gradualmente hasta un valor de -450 mV, y cuando el acero se pasiva aumenta gradualmente hasta -170 mV, donde se estabilizan en dichos valores para cada caso, hasta el final del ensayo (30 días).

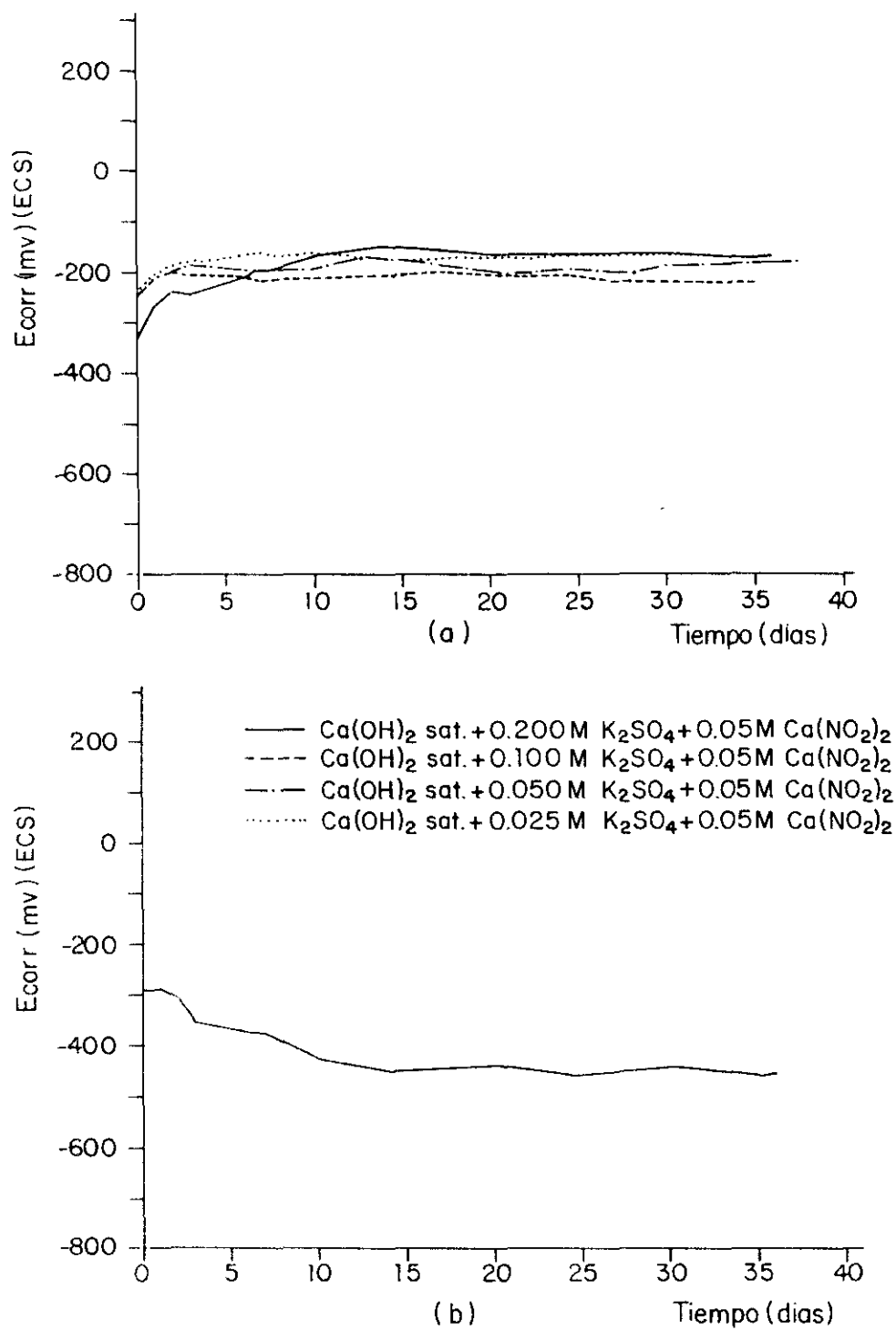


Figura 67.- Evolución del  $E_{corr}$  con el tiempo.

#### IV.3.2. MEDIDAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSION ( $I_{corr}$ )

Los ensayos realizados en ambos medios, fueron hechos en condiciones aireadas.

##### IV.3.2.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los resultados obtenidos se presentan en la figura 68, donde se registra la evolución de la velocidad de corrosión ( $I_{corr}$ ,  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), obtenidas a partir de los datos de  $R_p$  medidos durante el transcurso del ensayo.

En todos los casos estudiados, tanto en las disoluciones con carbonatos, como las que tenían bicarbonatos, se obtuvieron desde el comienzo del ensayo velocidades de corrosión por debajo de  $0.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Alcanzando al final del ensayo un valor de  $I_{corr}$  cercano a  $4 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para los carbonatos y para los bicarbonatos valores cercanos a  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Se aprecia el efecto del nitrito en la reducción de los valores de la velocidad de corrosión, al compararlo con las disoluciones en ausencia de  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  (figura 31).

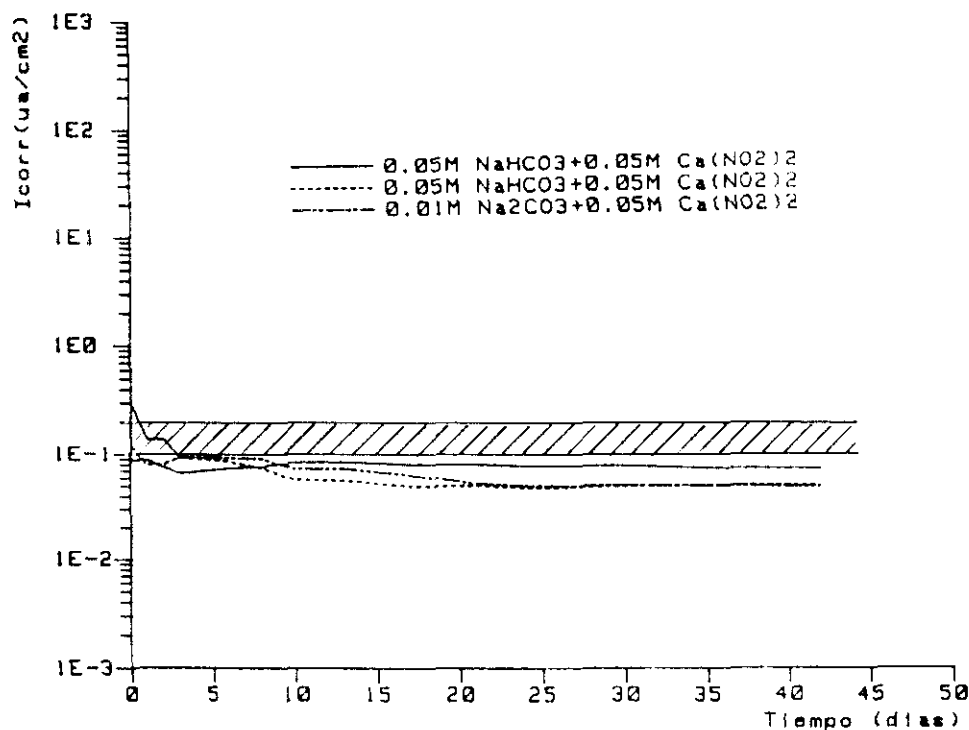


Figura 68.- Evolución de la  $I_{corr}$  con el tiempo.

## IV.3.2.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En la figura 69 se registran los valores medidos de la velocidad de corriente ( $I_{corr}$ ), para todas las concentraciones de  $K_2SO_4$  ensayadas.

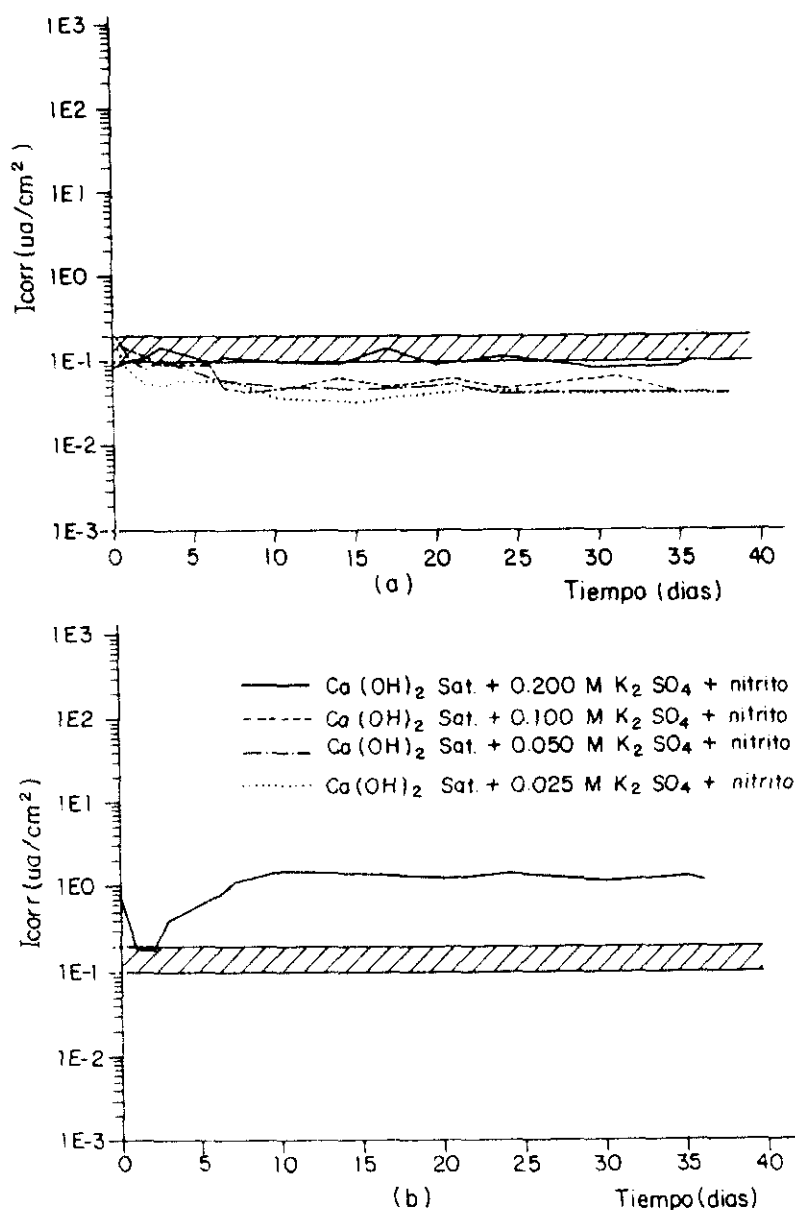


Figura 69.- Evolución de la  $I_{corr}$  con el tiempo.

Para todas las concentraciones ensayadas, excepto la de 0.2 M de  $K_2SO_4$ , los valores de la velocidad de corrosión  $I_{corr}$  ( $\mu A/cm^2$ ), medidos a lo largo de todo el tiempo de ensayo, están comprendidos por debajo del límite establecido ( $0.2 \mu A/cm^2$ ), lo cual indica tendencia a la pasivación del acero en dichos medios.

En el caso de 0.2 M el acero se pasiva en unos casos (figura 69a) y en otros se corroe (figura 69b), se aprecia en estos casos que en el primer día tiene lugar un decrecimiento de la  $I_{corr}$  hasta valores comprendidos dentro del límite, pero al cabo de los 2 días, sufre un incremento brusco para a los 10 días estabilizarse en valores del orden de los  $4 \mu A/cm^2$ . La adición de nitrito permite la presencia de concentraciones de sulfatos superiores, sin que se produzca riesgo de corrosión.

#### IV.3.3. OBSERVACIONES VISUALES Y CORRELACION ENTRE LAS PERDIDAS GRAVIMETRICAS Y LAS CALCULADAS A PARTIR DE MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSION

##### IV.3.3.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS.

Al finalizar el tiempo de ensayo los aceros fueron extraídos de las disoluciones y se apreció que la zona expuesta estaba sin restos de corrosión. Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron las pérdidas gravimétricas con las electroquímicas, los resultados obtenidos se muestran en la figura 70. Las diferencias encontradas en los casos de 0.1 M  $NaHCO_3$  y 0.01 M  $Na_2CO_3$ , son debidas a la formación de productos de corrosión bajo la cinta.

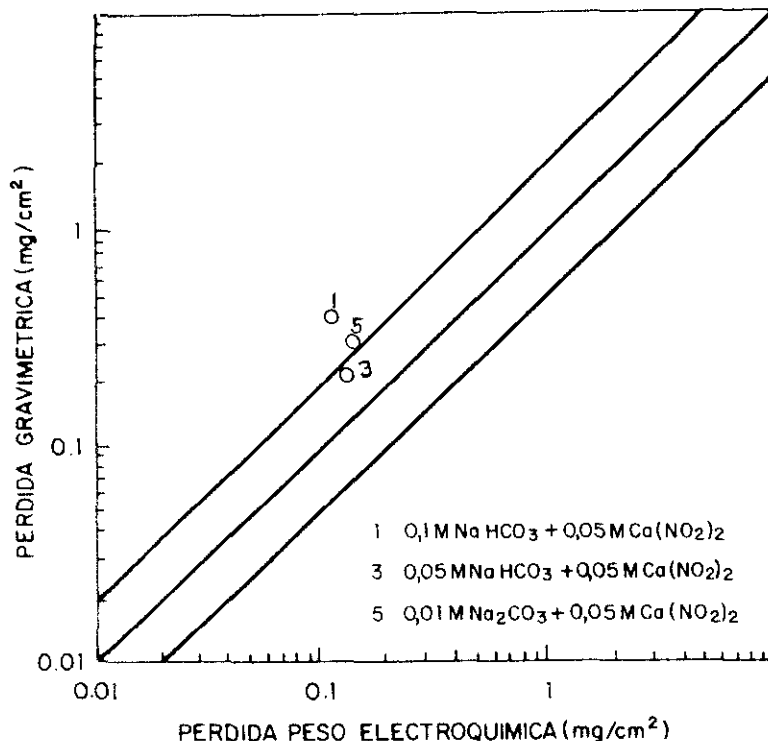


Figura 70.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos eletroquimicamente.



## IV.3.3.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En estas disoluciones se apreció un tipo de ataque localizado (corrosión en resquicio) en algunos casos para la concentración de 0.2 M  $K_2SO_4$ , para las restantes disoluciones los aceros se pasivaron. Los productos de corrosión que se formaron en el acero a 0.2 M, fueron de un color negro verdoso más superficialmente y de color negro en el fondo del área atacada.

Una vez decapados los aceros y pesados, se relacionaron estas pérdidas gravimétricas con las electroquímicas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 71.

En general, para las disoluciones en presencia de nitrito, cuando los aceros se pasivan, la concordancia obtenida es menor que la registrada en ausencia de éste.

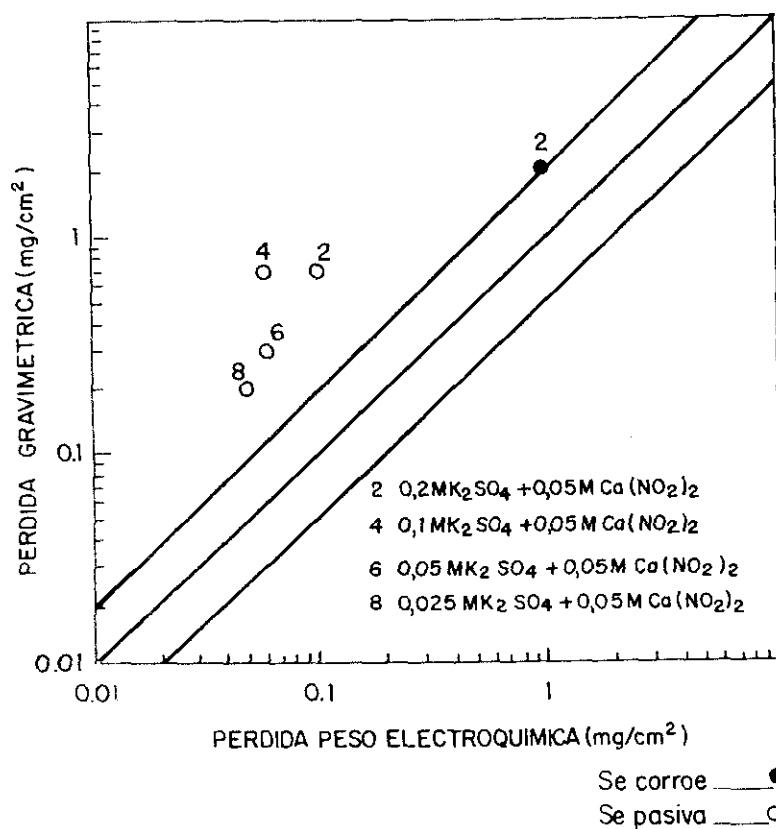


Figura 71.- Comparación entre los resultados gravimétricos y los obtenidos electroquímicamente.

#### IV.3.4. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIODINAMICAS

Las curvas fueron hechas a 1000 y 10 mV/min. de velocidad de barrido, para los medios estudiados y descritos en la tabla XI.

##### IV.3.4.1. RESULTADOS EN MEDIOS CARBONATADOS

Los ensayos en estos medios se hicieron en condiciones aireadas. En las figuras 72 a 74 se han representado los valores de intensidad obtenidos en un rango de potenciales que oscila entre -900 y +1300 mV (ECS).

##### a. Curvas a 1000 mV/min

Considerando el barrido en el sentido anódico para los aceros ensayados en disoluciones 0.1 M de  $\text{NaHCO}_3$ , aparece un único pico anódico bien definido en la región entre -400 y 0 mV (figura 73), mientras que para 0.05 M aparece primero un hombro entre -400 y -275 mV y seguido un pico hasta +100 mV (figura 72). Para ambas concentraciones de  $\text{NaHCO}_3$ , una vez formados los picos anódicos, las densidades de corriente se hacen muy bajas, lo que podría indicar la formación de un óxido con propiedades pasivantes, el hombro que aparece a 0.05 M puede significar un producto capaz de reducirse a mayores potenciales y convertirse en otro óxido. A potenciales más positivos, las densidades de corriente se mantienen bajas hasta alcanzar los +1200 mV (ECS), donde se observa un aumento brusco de ésta asociado con el desprendimiento de oxígeno, según el diagrama de Pourbaix, a los pH ensayados.

Comparando estos resultados con la ausencia de nitrito, se observa que: para 0.1 M aparecen picos en las mismas regiones de potencial, aunque en presencia de nitrito hay un ligero descenso de la intensidad. En la de 0.05 M se aprecian variaciones más significativas: un desplazamiento hacia valores más negativos del pico anódico, una reducción considerable de la intensidad del pico (de 5040 a 282  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) y una mejor definición del hombro.

Para los aceros ensayados en la disolución de 0.01 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (figura 74), se aprecia la aparición de un pico anódico de baja intensidad en la región de -480 mV (ECS). En ausencia de  $\text{NO}_2^-$  se observa: un desplazamiento del rango de aparición del pico (en unos 100 mV) hacia valores más negativos, un ligero descenso de la intensidad del pico y la desaparición del pico que ocurría a +1100mV, en ausencia de nitrito.

## b. Curva a 10 mV/min

En el caso del barrido lento, se observa en presencia de bicarbonatos (figuras 72 y 73), la aparición de un pico anódico, el cual se desplaza hacia valores más negativos y aumenta ligeramente en intensidad, al aumentar la concentración de  $\text{NaHCO}_3$ . La intensidad de este pico ha disminuido significativamente aquí, respecto de la ausencia de  $\text{NO}_2^-$ .

Para las disoluciones de carbonato (figura 74), la densidad de corriente se mantiene siempre en valores muy bajos. En estas disoluciones desaparece el pico que se formaba a +1100 mV.

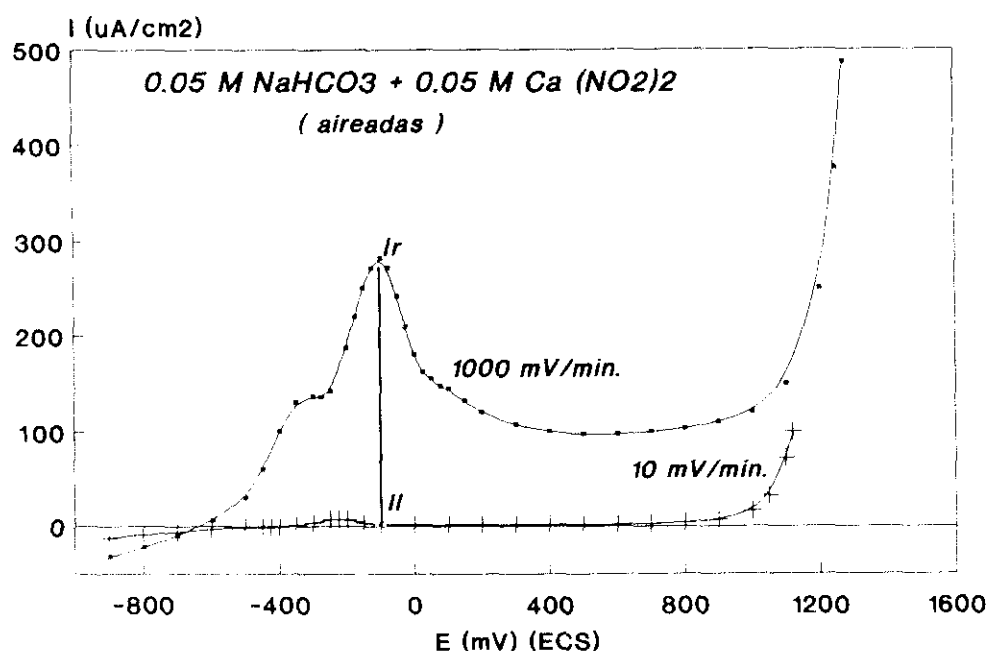


Figura 72.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

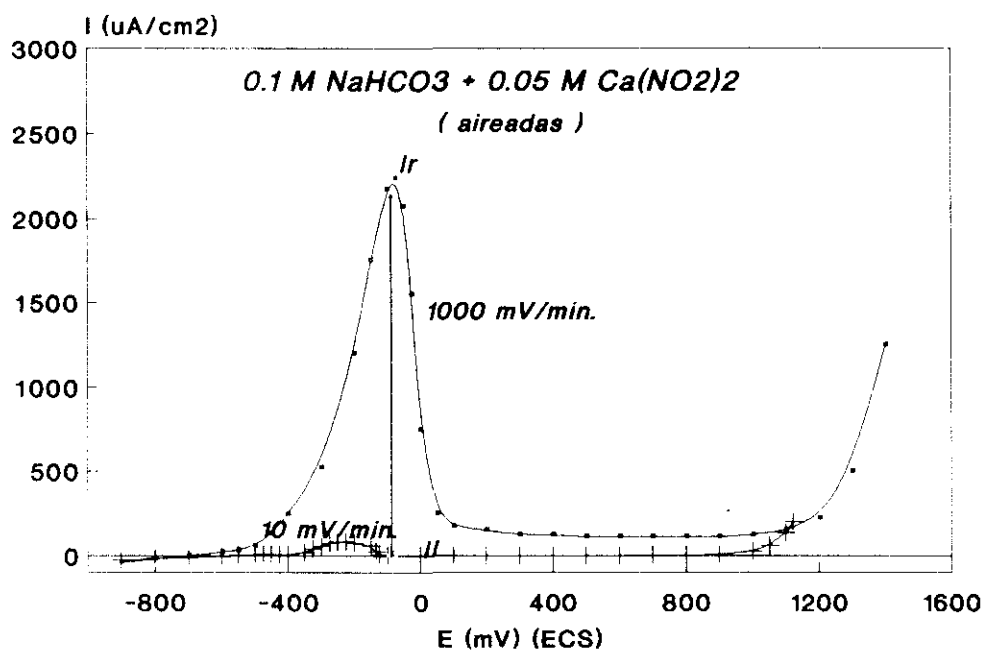


Figura 73.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

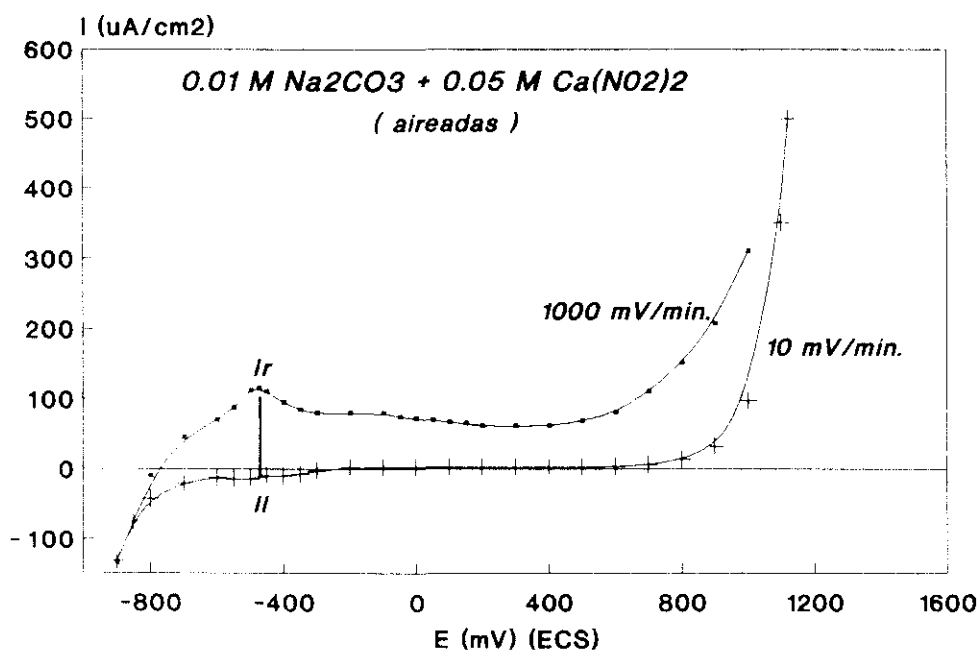


Figura 74.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

c. Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min

En las figuras 72 a 74 se han representando las curvas a 1000 y 10 mV para cada sistema estudiado, para facilitar la comparación de las regiones de potenciales de aparición de los picos y ver si pueden coexistir zonas de elevada actividad, con zonas de pasividad.

En la tabla XII se representan los rangos de potenciales de dichas regiones, así como los valores de intensidad máxima  $I_R$  (curva barrido rápido) y lenta  $I_L$  (curva barrido lento), también los valores de  $\Delta I = I_R - I_L$  y  $\Delta I/I_L$ , para cada una de las disoluciones ensayadas

Tabla XII

Disolución + 0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	$I_R$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$I_L$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\Delta I$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$\Delta I/I_L$
0.5 M $\text{NaHCO}_3$	-150 a -50	282	2	280	140
0.1 M $\text{NaHCO}_3$	-150 a -50	2237	3	2234	745
0.01 M $\text{Na}_2\text{CO}_3$	-500 a -450	115	-10	125	13

Se observa que sólo en la disolución de bicarbonato a 0.1 M, se cumple que  $I_R > 1\text{mA}/\text{cm}^2$  y que el valor de  $\Delta I/I_L$  está cercano al valor de 1000, por lo que según lo propuesto por Parkins (234), es en estas condiciones donde podrían presentarse problemas de CBT.

Es de señalar que si bien en las disoluciones ensayadas sin nitrito (tabla IV), era a la concentración 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$  la que de forma más aproximada cumplía los requisitos propuestos por Parkins para que aparezca CBT, en éste apartado esto sólo ocurre para la concentración 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$ .

#### IV.3.4.2. RESULTADOS EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

En esta ocasión los ensayos de las disoluciones descritas en la tabla XI, se hicieron en condiciones aireadas y desaireadas. A unas velocidad de barrido de 1000 y 10 mV/min.

##### a. RESULTADOS OBTENIDOS EN CONDICIONES AIREADAS

- Curvas a 1000 mV/min

Los resultados se dan en las figuras 75-79, para cada concentración de sulfato ensayada.

Para las concentraciones de 0.05, 0.025 y 0.01 se aprecia la aparición de un hombro o pico anódico poco definido a +100 mV, de similar intensidad, seguido de un plató que se extiende hasta + 600 mV. Algo similar ocurre para la disolución 0.1 M, pero con mayores intensidades. Para la disolución 0.2 M aparece un pico de mayor intensidad que los anteriores y mejor definido, hasta -600 mV.

Estos resultados respecto de los obtenidos en ausencia de nitrito, indican un ligero desplazamiento de los potenciales de aparición de los picos hacia valores más positivos, excepto para 0.2 M que se produce el efecto contrario. Las intensidades en general tienden a aumentar en presencia de  $\text{NO}_2^-$ .

#### - Curvas a 10 mV/min

En las mismas figuras, se aprecia que no existen diferencias entre las curvas registradas a diferentes concentraciones de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . En todos los casos se obtienen valores de densidades de corriente muy bajas hasta potenciales de +600 mV (ECS), donde ocurre un aumento brusco de ésta, lo cual está asociado con el desprendimiento de oxígeno. Los resultados son similares a los obtenidos en los ensayos realizados sin adición de nitrito.

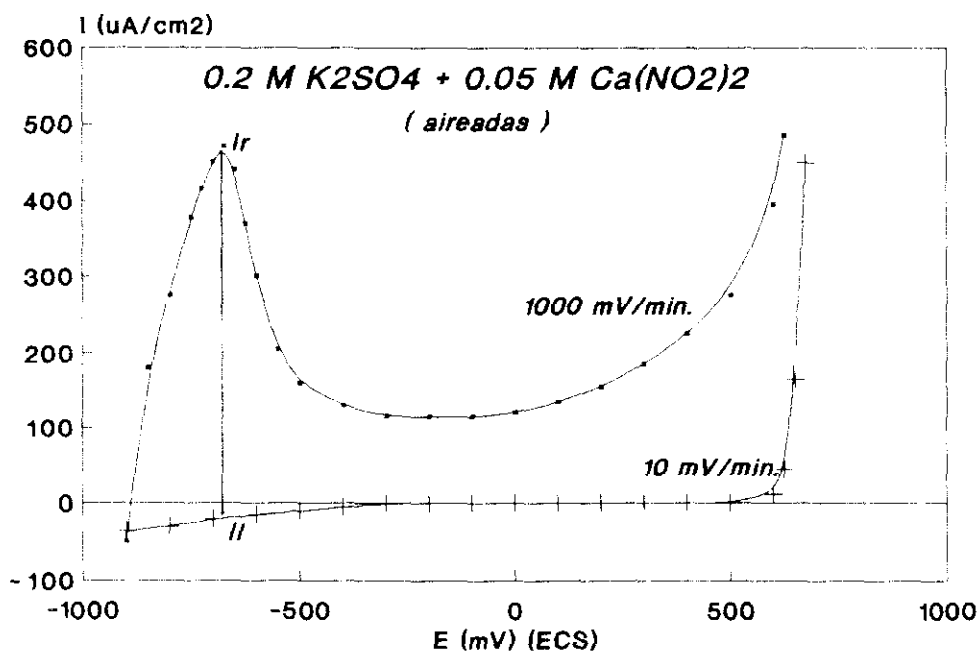


Figura 75.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

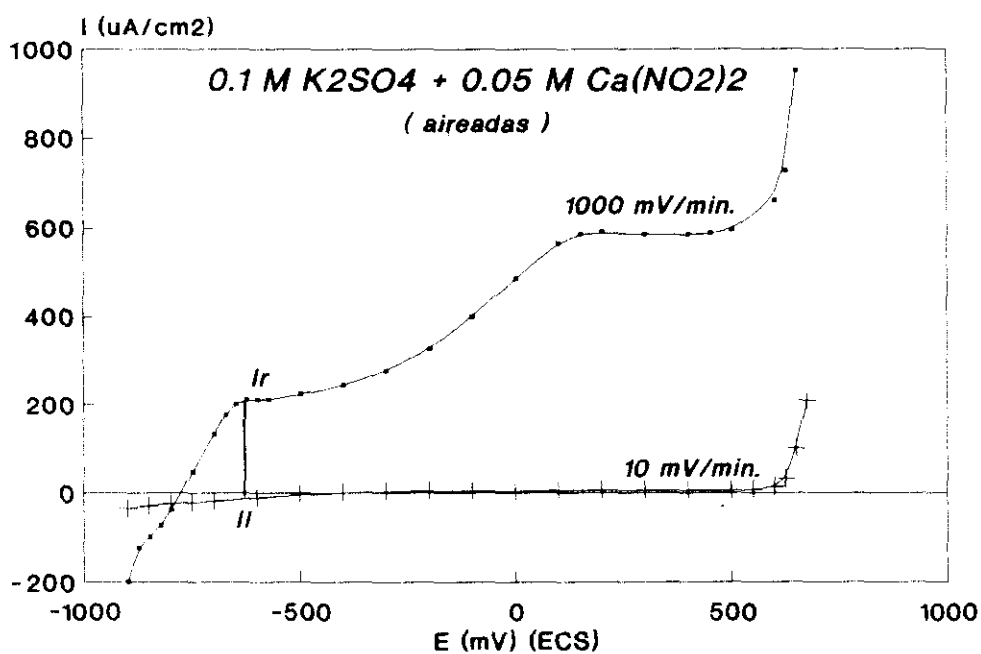


Figura 76.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

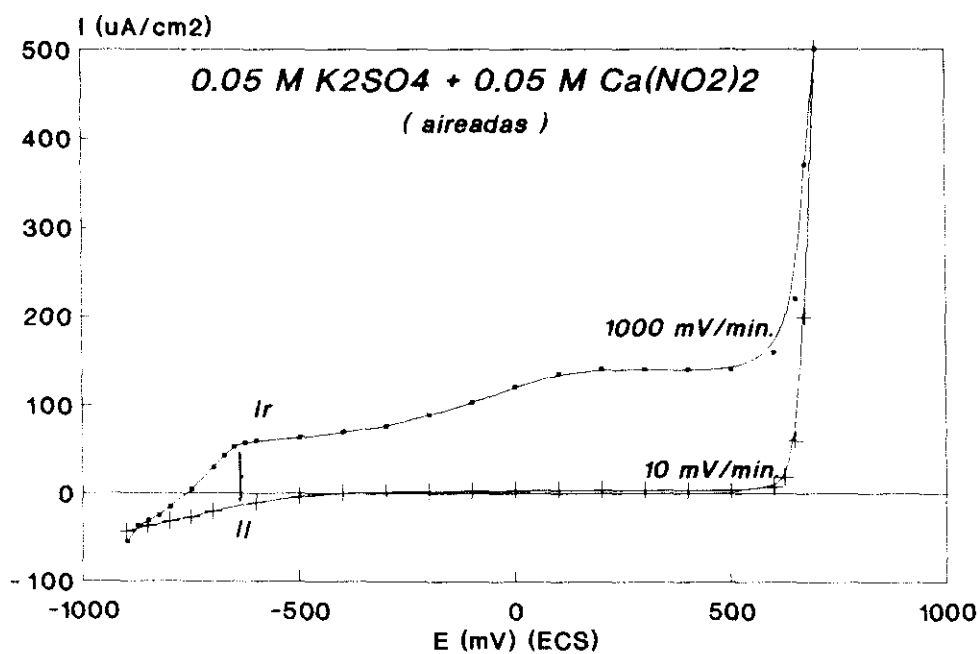


Figura 77.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

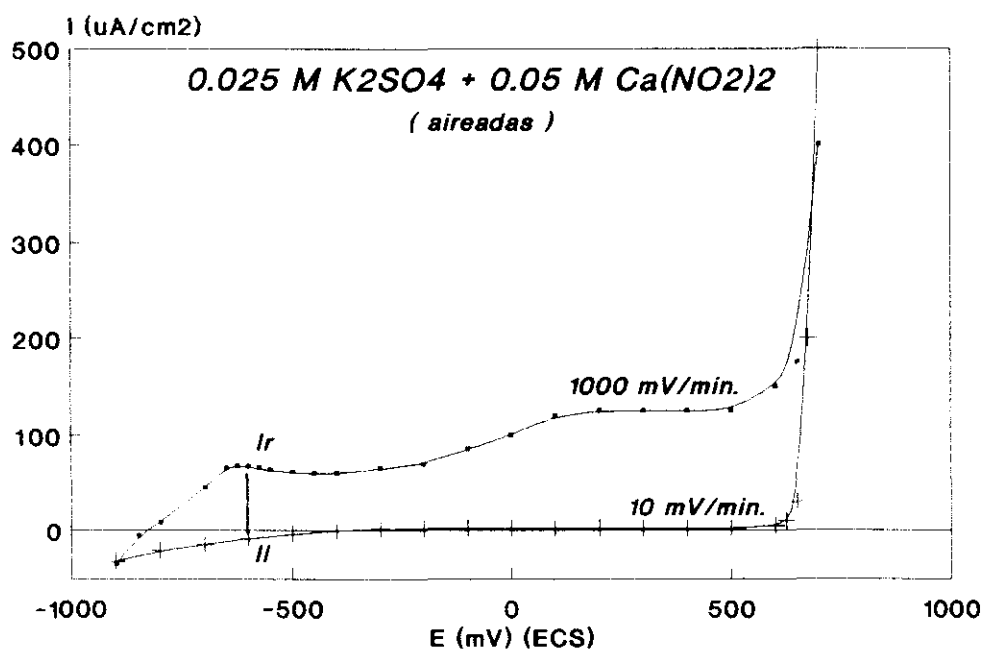


Figura 78.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

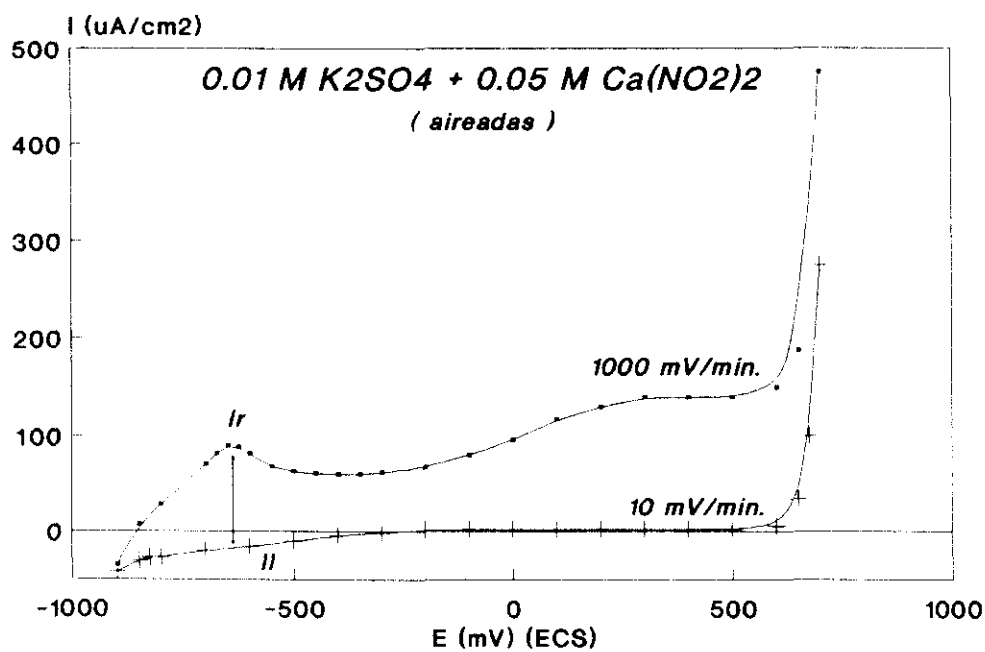


Figura 79.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.



- Comparación entre las curvas de polarización a 1000 y 10 mV/min.

Las regiones de potencial donde pudieran coexistir zonas de elevada actividad, con zonas de pasividad, se extraen al comparar las curvas a 1000 y 10 mV/min. En la tabla XIII, se dan las regiones de potencial donde esto ocurre, también los valores de  $I_r$ ,  $I_l$ ,  $\Delta I = I_r - I_l$  y  $\Delta I/I_l$ , obtenidos para las disoluciones ensayadas.

Tabla XIII

$K_2SO_4$ M/L + 0.05 M $Ca(NO_2)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	$I_r$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_l$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I/I_l$
0.2	-800 a -600	470	17	487	29
0.1	-700 a -500	210	-15	225	15
0.05	-700 a -500	57	-15	72	5
0.025	-700 a -500	68	-10	78	8
0.01	-700 a -500	90	-17	107	6

Se aprecia en general una disminución de los valores de  $\Delta I/I_l$ , a medida que decrece la concentración.

En ninguna de las disoluciones ensayadas, se cumplen los requisitos de que  $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$  y  $\Delta I/I_l > 1000$ , para que exista una cierta susceptibilidad a la CBT según Parkins (234). Se aprecian valores de  $\Delta I/I_l$  muy parecidos a los obtenidos en las disoluciones en ausencia de nitrito (Tabla VIII).

b. RESULTADOS OBTENIDOS EN CONDICIONES DESAIREADAS.

- Curvas a 1000 mV/min.

Los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 1000 mV/min., se representa en la figuras 80 a 84.

Se observa la aparición de un pico anódico que muestra una ligera tendencia a desplazarse hacia valores más positivos

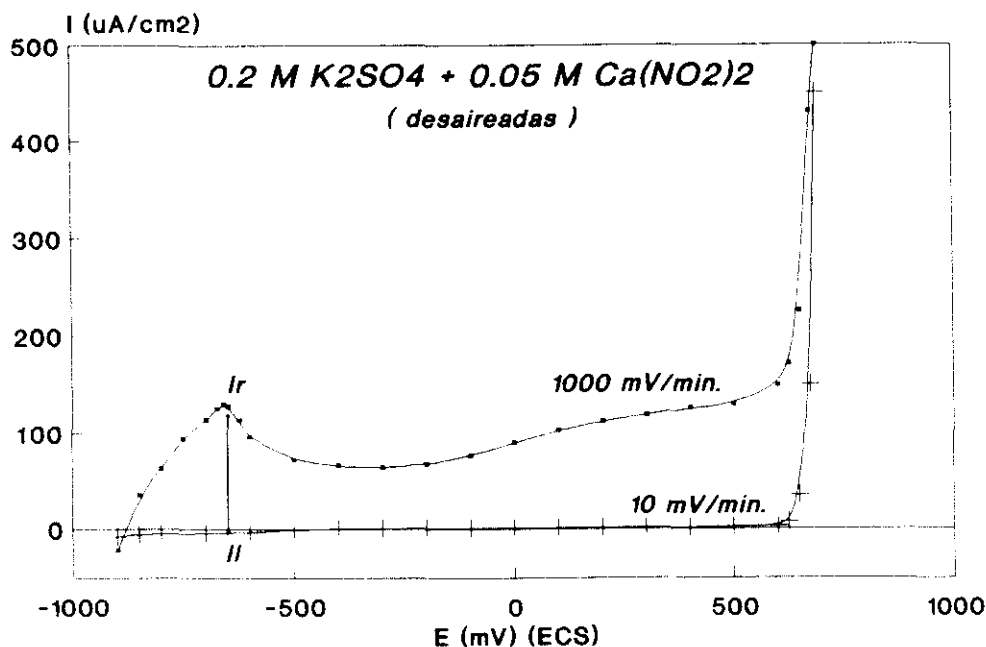
al decrecer la concentración en  $\text{SO}_4^{2-}$ , a excepción de 0.01 M que aparece en la misma región de potencial que el de 0.2 M. Los picos están algo mejor definidos que en condiciones aireadas.

En general la intensidad del pico desciende al disminuir la concentración de sulfatos en el medio, excepto para 0.05 M donde da un valor más bajo del que cabría esperar, pero la intensidad es menor que en aireadas, por otro lado la intensidad de picos es a su vez menor respecto de los resultados obtenidos en ausencia de éste, aunque el rango de aparición es parecido.

- **Curvas a 10 mV/min.**

En las mismas figuras, se representan también los resultados obtenidos con un barrido en dirección anódica a 10 mV/min.

Donde no se aprecian diferencias para las curvas obtenidas a cada concentración, siendo además similares a las realizadas en condiciones aireadas, tanto en presencia como en ausencia de nitrito.



**Figura 80.-** Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

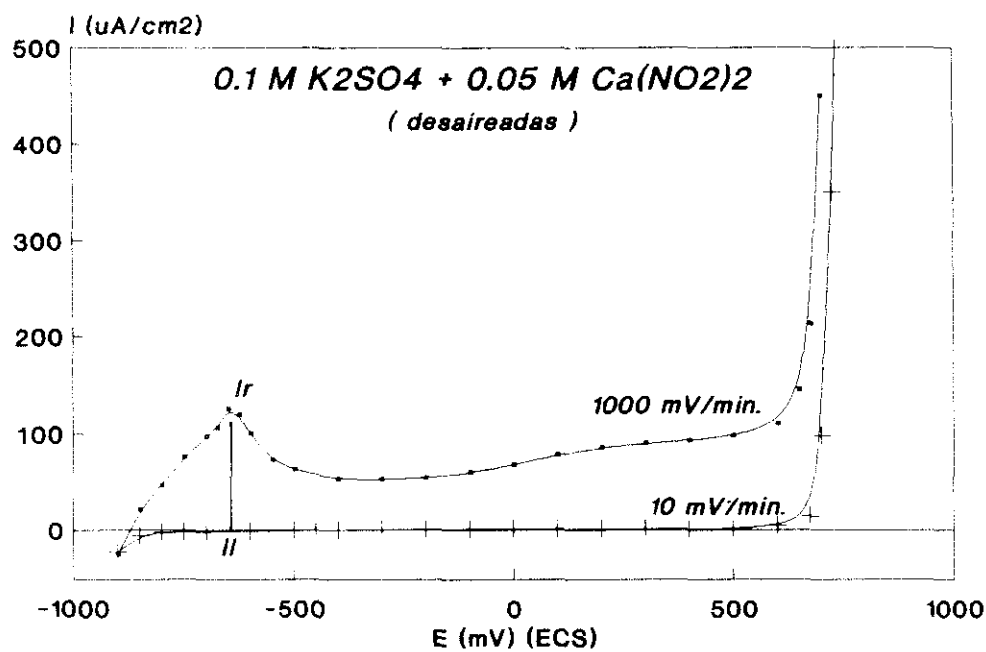


Figura 81.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

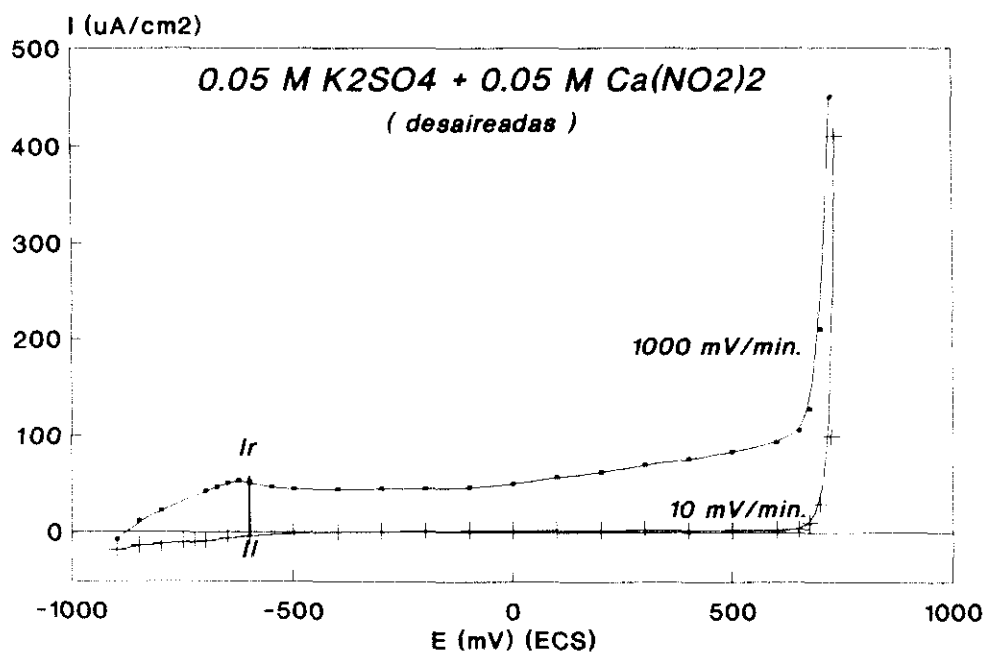


Figura 82.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

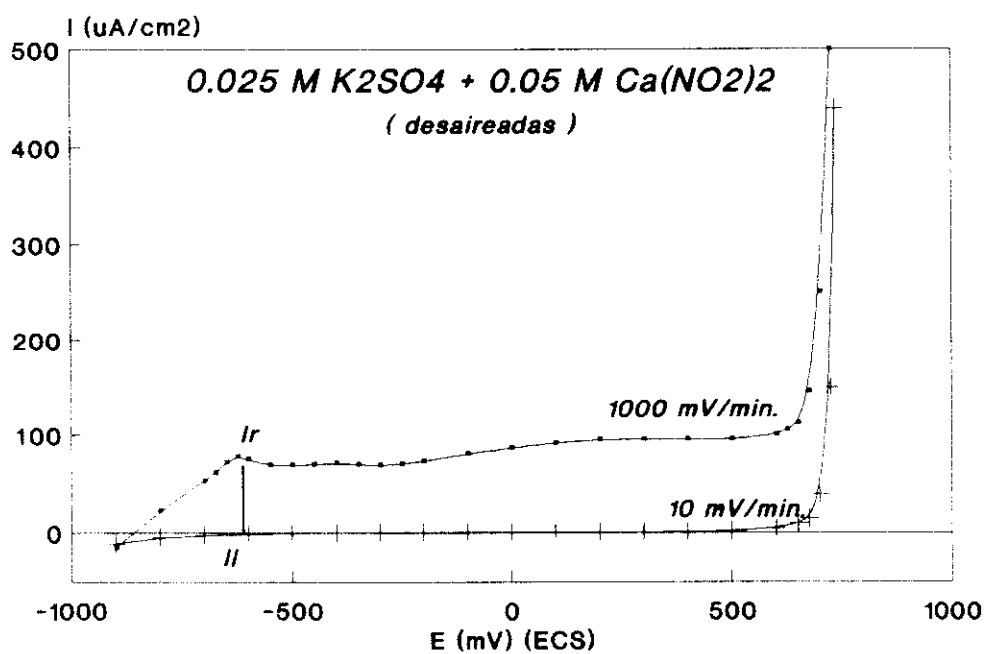


Figura 83.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

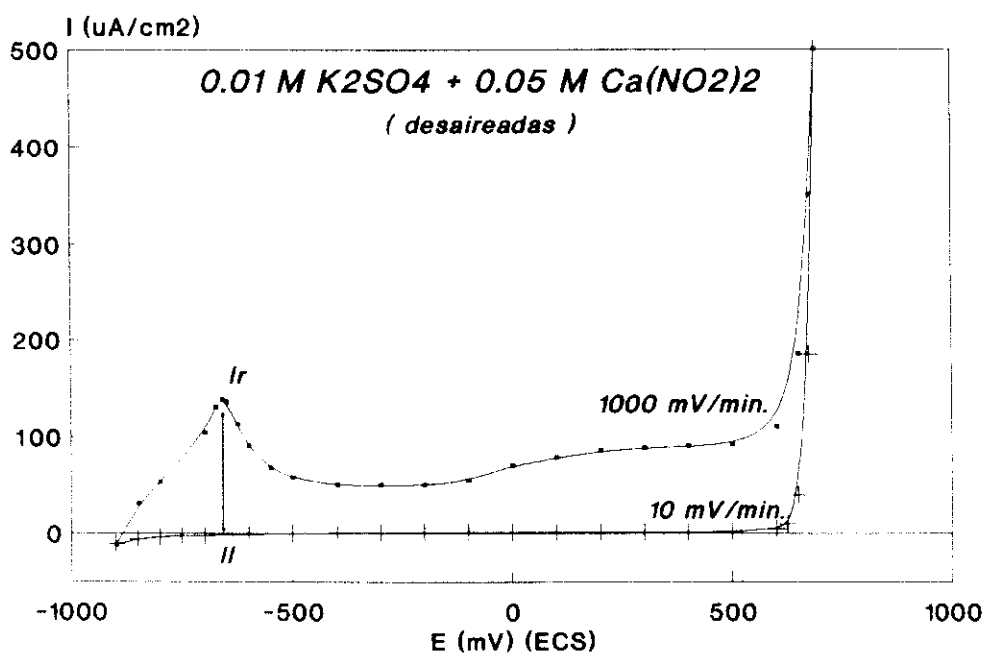


Figura 84.- Registro de la Intensidad de corriente en función del potencial.

- Comparación de las curvas a 1000 y 10 mV/min.

En las figuras 80 a 84, se representan los resultados obtenidos de las curvas a 1000 y 10 mV/min., para facilitar la comparación entre ambas.

Las regiones de potenciales en las cuales coexisten zonas de mayor actividad con zonas de pasividad, se encuentran comprendidas en el rango entre -725 a -575 mV (ECS), para todas las concentraciones estudiadas. Los valores de los rangos de potenciales donde pueden coexistir dichas zonas, así como los valores de  $I_R$ ,  $I_L$ ,  $\Delta I = I_R - I_L$  y  $\Delta I/I_L$ , para las disoluciones estudiadas, se dan en la tabla XIV.

Tabla XIV

$K_2SO_4$ M/L + 0.05 M $Ca(NO_2)_2$	E act/pasi (mV) (ECS)	$I_R$ ( $\mu A/cm^2$ )	$I_L$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I$ ( $\mu A/cm^2$ )	$\Delta I/I_L$
0.2	-725 a -575	130	-3	133	44
0.1	-725 a -575	125	-3	128	43
0.05	-725 a -575	53	-5	58	12
0.025	-725 a -575	78	-3	81	27
0.01	-725 a -575	137	-3	140	47

Los valores de ( $\Delta I/I_L$ ) mayores, que cuando se trabajó en condiciones aireadas (Tabla XIII), para todas las concentraciones estudiadas y menores que los obtenidos en las mismas condiciones (desaireadas) pero en ausencia de nitrito (Tabla IX).

Como resumen de los resultados de las curvas de polarización potenciodinámicas a las diferentes concentraciones de  $SO_4^{2-}$ , aireadas y desaireadas, y sin o con nitrito se extrae que: en ninguno de los casos estudiados se cumple fielmente los requisitos propuestos por Parkins (234), para poder predecir una cierta susceptibilidad a la CBT en estos medios.

Sin embargo, de los valores máximos registrados para las intensidades de los picos  $I_R$ , sobresale el correspondiente a la concentración de 0.2 M, sin y con adición de nitrito, en las cuales se obtiene valores de  $I_R$  de 373 y 470  $\mu A/cm^2$  respectivamente.

Por lo que se plantea realizar los ensayos a dicha concentración, para comprobar la existencia o no del riesgo a la CBT. Eligiendo además entre las otras concentraciones alguna en concreto, para poder estudiar la influencia de la concentración de sulfato.

#### IV.3.5. RESULTADOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACION POTENCIOSTATICAS Y OBSERVACION VISUAL DE LOS ACEROS ENSAYADOS.

Los ensayos se realiza en disoluciones alcalinas conteniendo sulfatos en concentraciones de 0.2 y 0.1 M, en condiciones aireadas y el tiempo de duración fue de 24 horas.

Los resultados se presentan en las figuras 85 y 86. Se observa cómo a los potenciales ensayados: 0, +100 y +200 los valores registrados de la densidad de corriente decrecen bruscamente en el transcurso de la primera hora, para luego decrecer más gradualmente, y a partir de las 10 primeras horas se estabilizan en valores de  $10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>, hasta el final del ensayo ( 24 horas ).

Los valores registrados de la densidad de corriente a las 24 horas (cuando se ha estabilizado), en función del potencial de ensayo, se representa en la figura 87. Donde se aprecia que los valores obtenidos de la densidad de corriente son muy bajos, lo cual indica que los aceros estudiados en estos medios, tienden a pasivarse. Siendo a su vez dichos valores muchos menores (en unos 5 ordenes de magnitud) que los resultados obtenidos en las disoluciones en ausencia de nitrito.

##### OBSERVACIONES VISUALES

En los aceros ensayados, no se observaron productos de corrosión sobre la superficie del metal, en contacto directo con la disolución. Al finalizar el ensayo, los aceros fueron decapados observándose la superficie expuesta de un color gris mate.

##### a) 0.2 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (aireada)

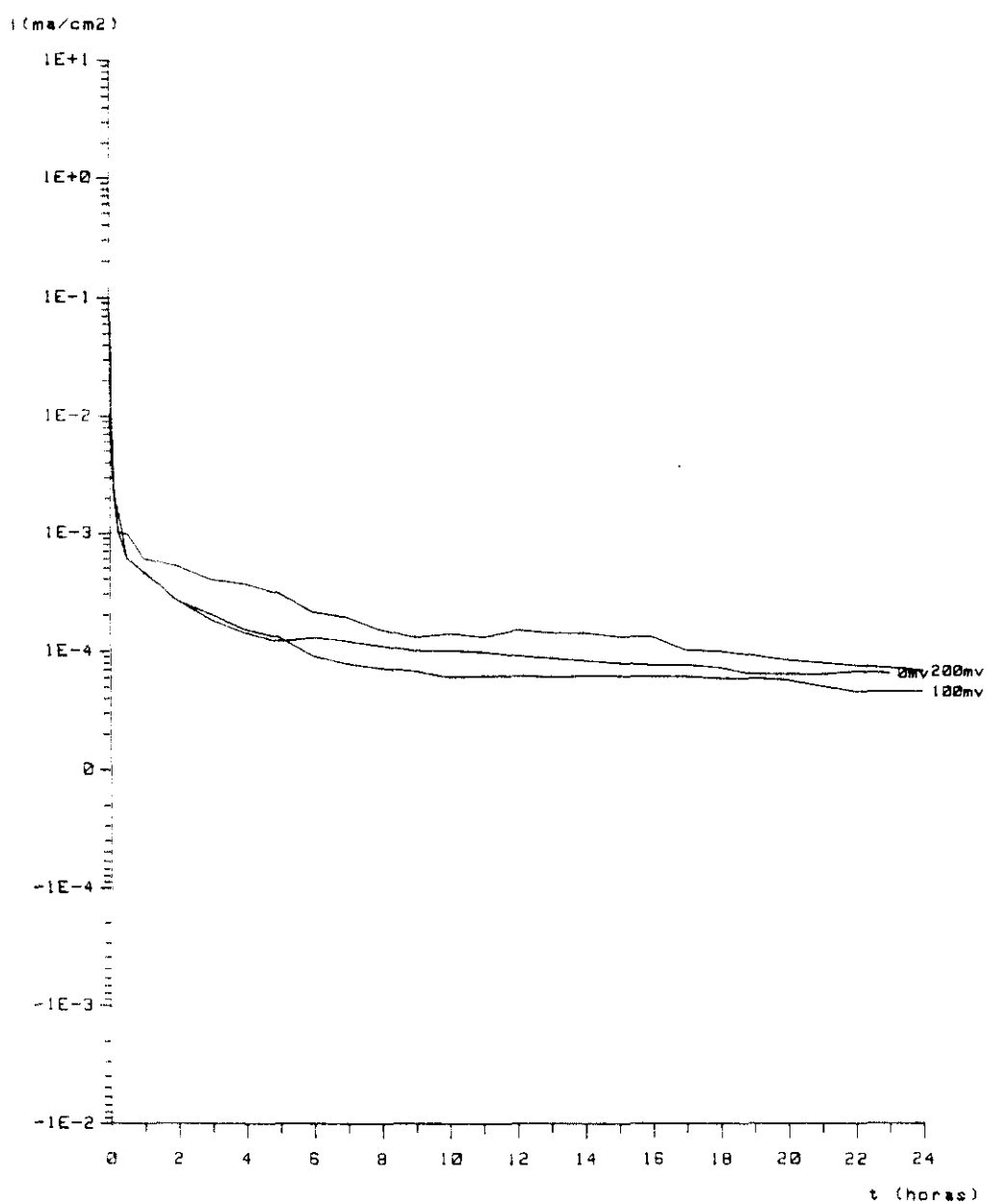
Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
0 .....	sin ataque
+100 .....	sin ataque
+200 .....	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 16.

##### b) 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.05 M Ca(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (aireada)

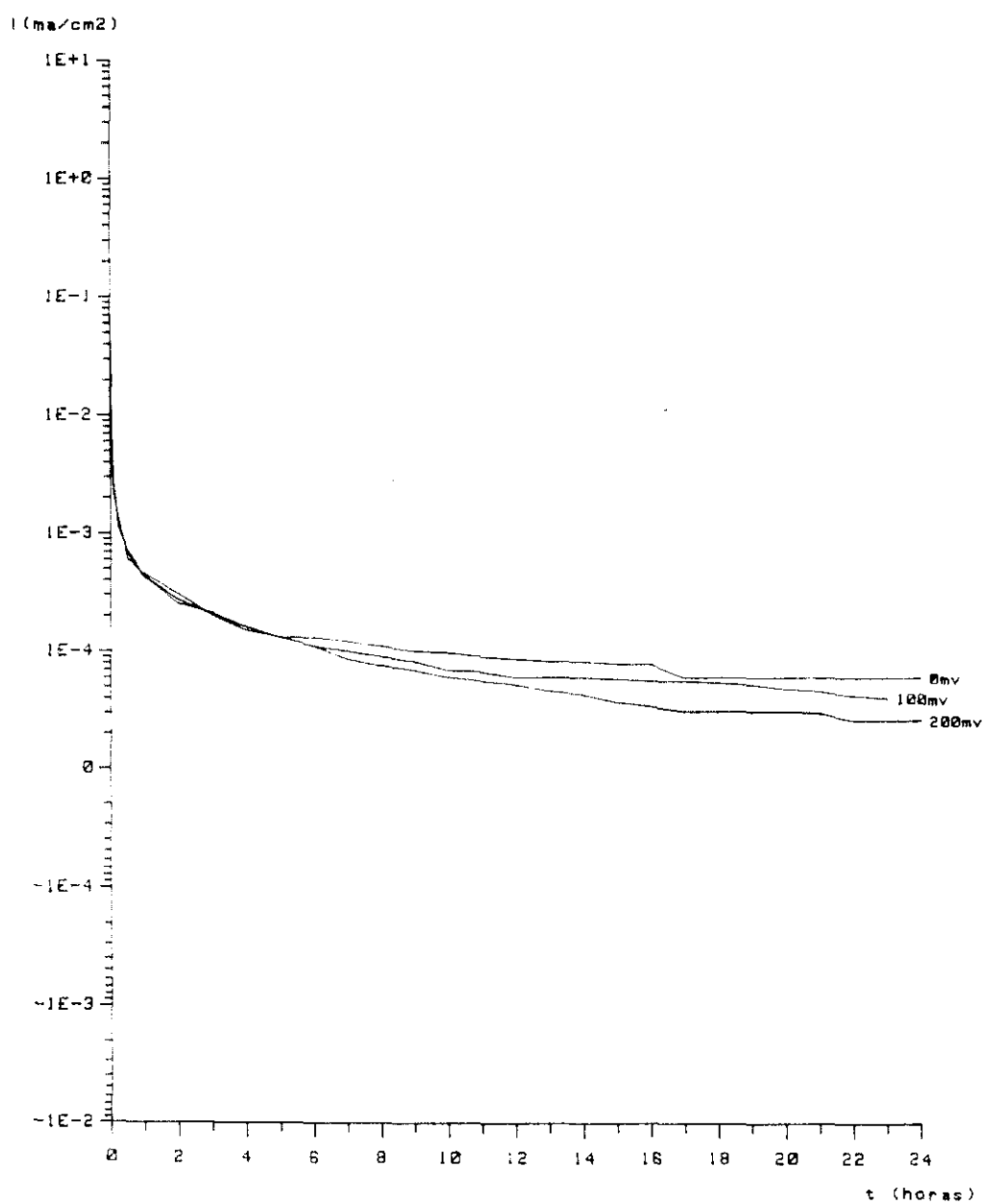
Potencial (mV) (ECS)	Observaciones
0 .....	sin ataque
+100 .....	sin ataque
+200 .....	sin ataque

El aspecto final de los aceros ensayados, se aprecia en la fotografía 17.



Ca(OH)<sub>2</sub> SAT+0.2M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.05M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> AIREADA

**Figura 85.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



$\text{Ca(OH)}_2 \text{ SAT} + 0.1\text{M K}_2\text{SO}_4 + 0.05\text{M Ca(NO}_3)_2 \text{ AIREADA}$

**Figura 86.-** Evolución de la Intensidad de corriente con el tiempo a potencial constante.



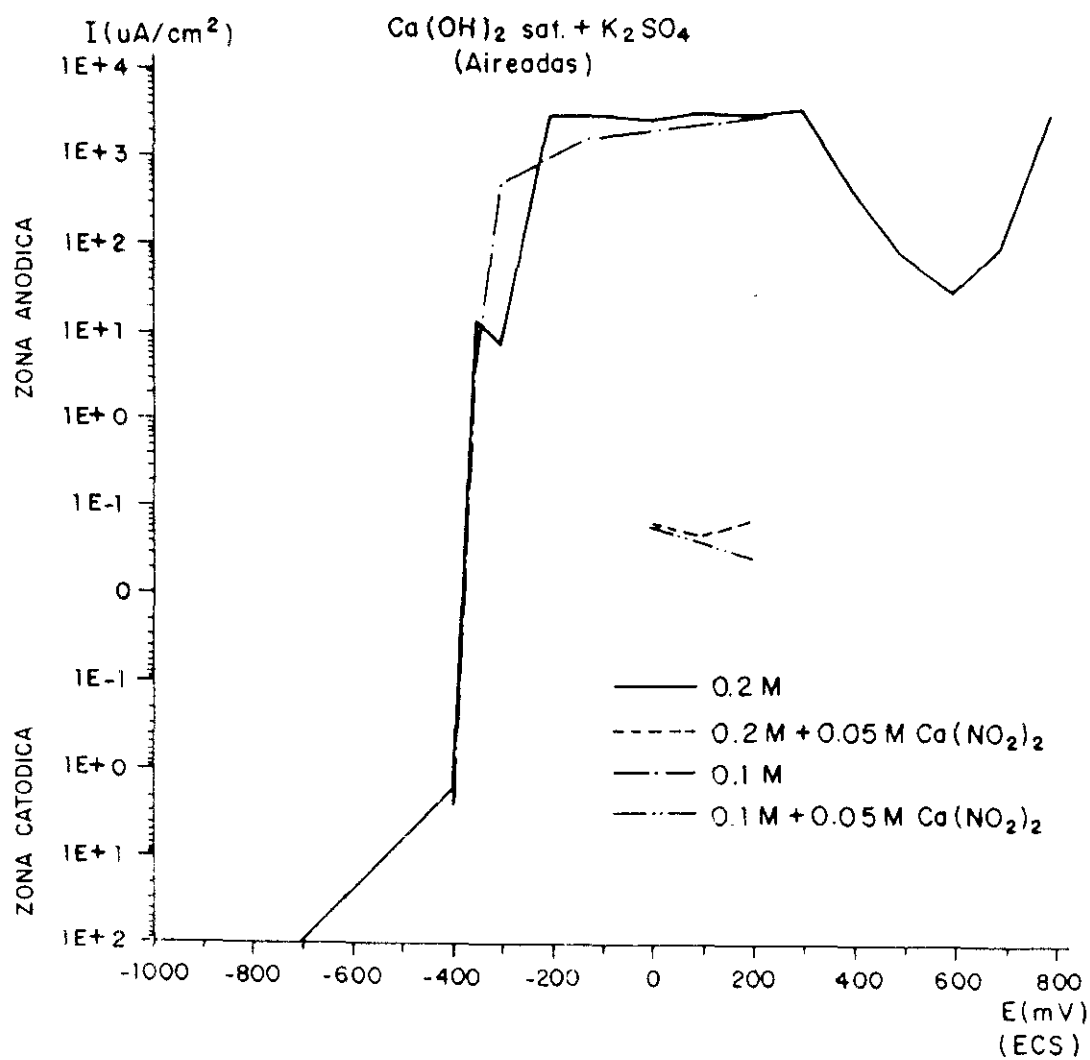
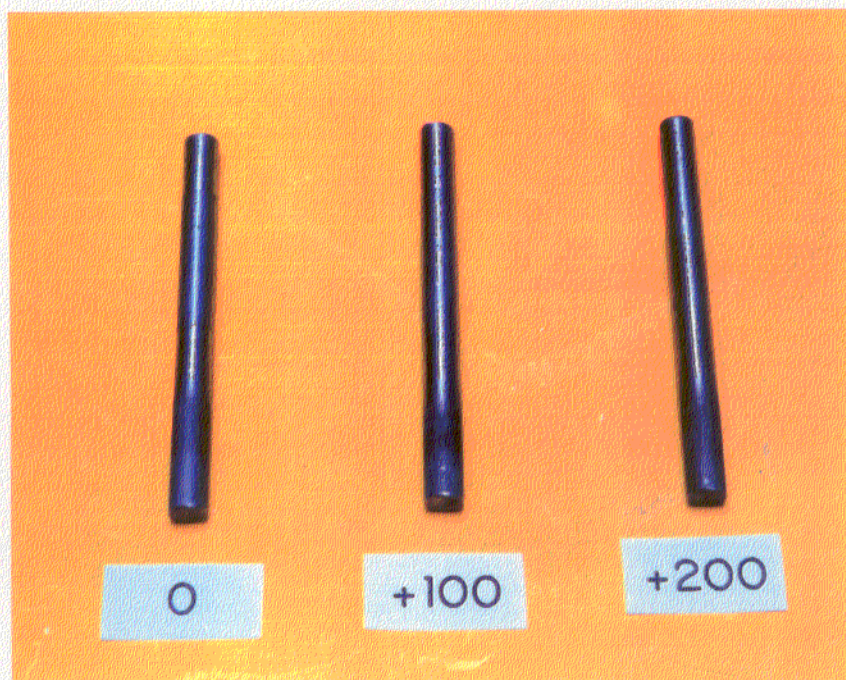


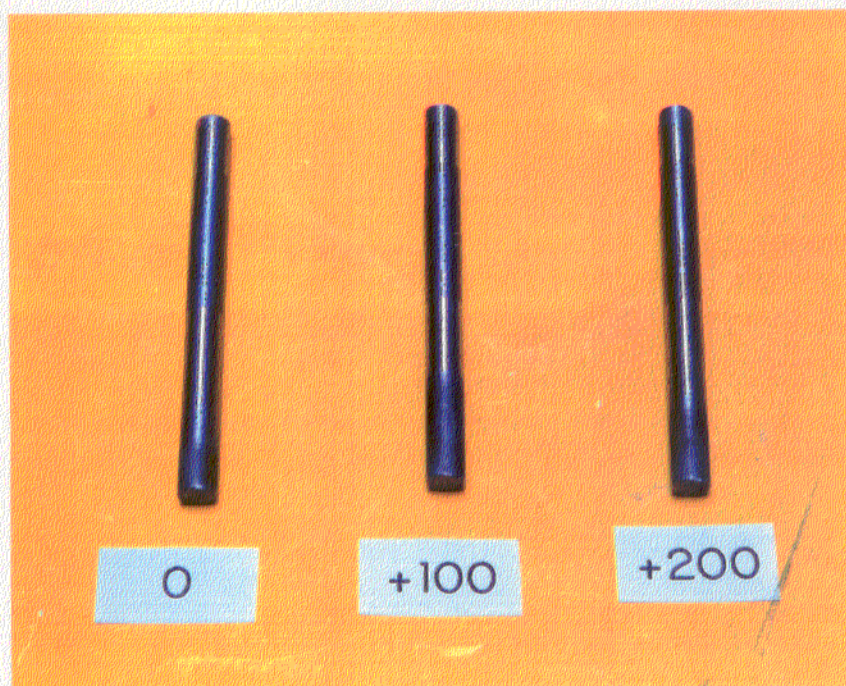
Figura 87.- Registro de la Intensidad de corriente a las 24 horas para cada potencial.





Fotografía 16.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente, en una disolución aireada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$  +  $0.05\text{M Ca}(\text{NO}_2)_2$ .



Fotografía 17.-

Aspecto final de los aceros ensayados potencioestáticamente en una disolución aireada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat. +  $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$  +  $0.05\text{M Ca}(\text{NO}_2)_2$ .



#### IV.4 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSION BAJO TENSION

Partiendo de los resultados obtenidos con los ensayos electroquímicos, esencialmente de las curvas de polarización, tanto potenciodinámicas como potencioestáticas, se analizó la posibilidad de que en algunos de los sistemas ensayados, el acero de pretensado estudiado fuera susceptible de sufrir Corrosión Bajo Tensión (CBT), en determinados rangos de potenciales, definidos a partir de dichas curvas. Los medios seleccionados fueron:

##### a) Ensayos en medios carbonatados

En la disolución 0.05 M de  $\text{NaHCO}_3$ , sistema que presentó una cierta actividad y porque se obtuvieron valores de  $I_R > 5 \text{ mA/cm}^2$ , aunque no se cumplía que  $\Delta I/I_L > 1000$ . También en la disolución de 0.1 M  $\text{NaHCO}_3$  ocurría lo mismo, pero esta no se ensayó a tracción lenta, por haber sido ya objeto de estudio en la Tesis Doctoral de C. Alonso (21).

##### b) Ensayos en medios alcalinos conteniendo sulfato

En la disolución de  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + 0.2 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sistema que se manifestó como el más agresivo de los ensayados en medio alcalino según los resultados electroquímicos, y en el que además se obtuvieron los mayores valores de  $I_R$  ( $373 \mu\text{A/cm}^2$ ). No obstante, se hicieron algunos ensayos a 0.1 y 0.01 M, con el fin de conocer la influencia de la concentración de sulfatos en la respuesta mecánica del acero.

##### c) En presencia de nitritos (medios carbonatados y alcalinos conteniendo sulfatos)

Se ensayaron las disoluciones  $\text{Ca(OH)}_2$  sat. + 0.2 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y 0.05 M de  $\text{NaHCO}_3$ , para comprobar la influencia de la presencia del nitrito [ 0.05 M  $\text{Ca(NO}_2)_2$  ] en las propiedades mecánicas del acero estudiado sometido a tensión.

#### IV.4.1 CARACTERISTICAS MECANICAS Y MICROSCOPICAS DEL ACERO ENSAYADO AL AIRE (PATRON)

El acero utilizado para los ensayos a velocidad de tracción lenta, fué un acero liso de pretensado, estirado y endurecido en frio, cuya composición química se dió en la Tabla II. Es un acero con un contenido en carbono igual al eutectoide, con estructura

de perlita fina, tal como se observa en las microfotografías tomadas sobre una sección pulida del mismo, fotografía 18 (sección longitudinal) y fotografía 19 (sección transversal).

Los granos de ferrita y cementita se encuentran orientados en dirección longitudinal, la de trefilado del acero en el proceso de fabricación.

#### A) PROPIEDADES MECANICAS

Los valores de los parámetros que caracterizan las propiedades mecánicas del acero una vez mecanizado, obtenidos tras el ensayo a velocidad de tracción lenta en aire, se dan en la tabla XV, y serán tomados como referencia.

TABLA XV

$\sigma_{0.2\%}$ (MPa)	$\sigma_{max.}$ (MPa)	$\sigma_{rot.}$ (MPa)	$\sigma_{rot.}$ (real) (MPa)	$\epsilon_{rot.}$ (%)	$t_{rot.}$ (horas)		%RA
					$10^{-7}s^{-1}$	$10^{-6}s^{-1}$	
1452 $\pm 19$	1770 $\pm 23$	1394 $\pm 39$	2110 $\pm 29$	7.7 $\pm .15$	95 $\pm 2$	5.5 $\pm .2$	34.5 $\pm 1.3$

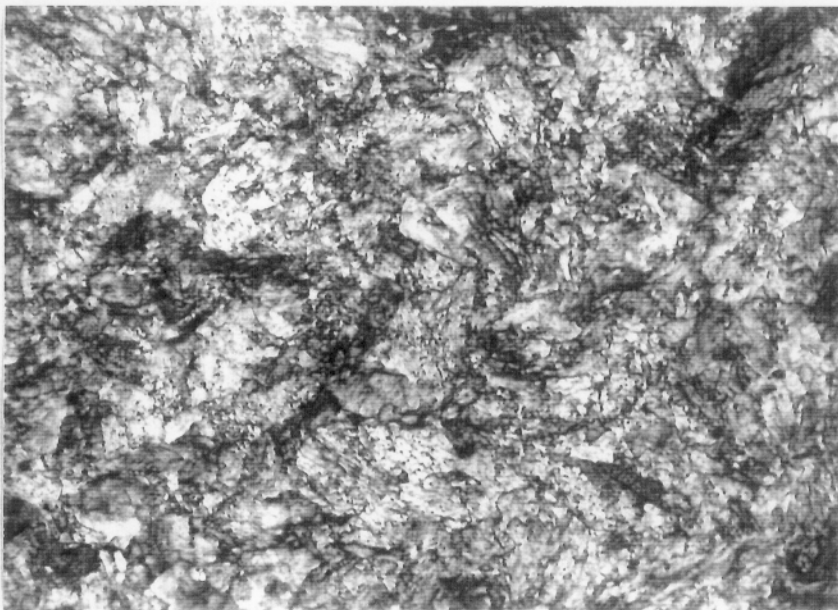
La representación gráfica del diagrama Tensión vs. deformación ( $\sigma$  vs.  $\epsilon$ ) para estos aceros, ensayados al aire (ensayo de referencia), es como el que se representa en la figura 88.

Este tipo de acero, al tener una alta resistencia a la tracción, tiene un límite elástico muy elevado y no muy bien definido, por lo que se calcula como es habitual un límite elástico de proporcionalidad ( $\sigma_{0.2\%}$ ), es decir, la carga para la cual se consigue sobre el acero, una deformación permanente del 0.2 %.

De los resultados obtenidos en los ensayos al aire, se observó dispersión en los resultados de unas muestras a otras, por lo que se determinó un valor medio, lo que llevo a trabajar siempre refiriendo todos los resultados respecto a una banda de dispersión. Estas dispersiones son debidas al propio proceso de fabricación del acero (mecanizado y endurecido en frio).



Fotografía 18.- Sección longitudinal del acero  
ensayado ( X 1000 )



Fotografía 19.- Sección transversal del acero  
ensayado. ( X 1000 )

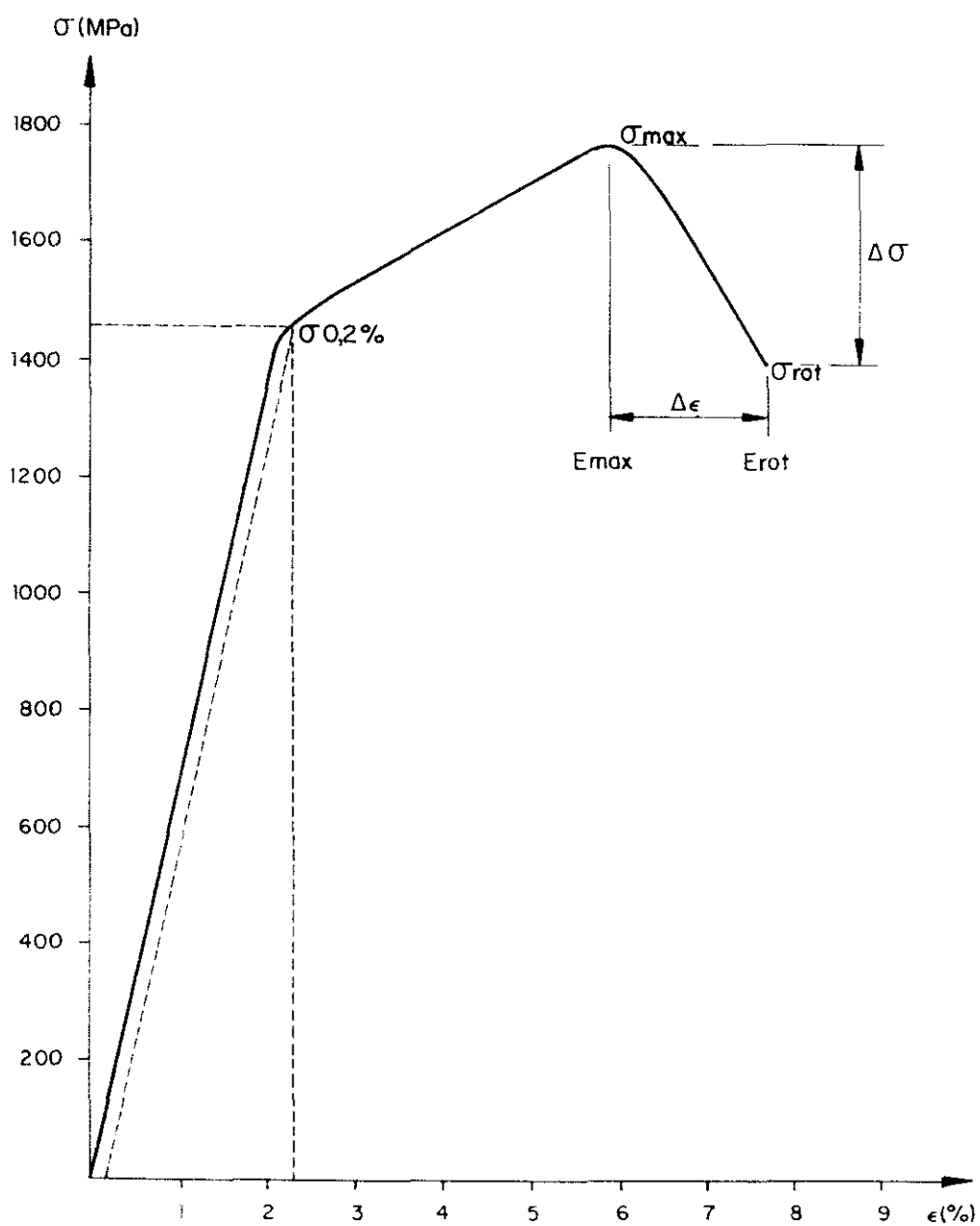


Figura 88.- Representación del diagrama Tensión - Deformación (  $\sigma$  vs.  $\epsilon$  ).

Por otro lado la posible influencia de los efectos del mecanizado sobre la superficie de ensayo en la dispersión de los resultados, se trató de disminuir mediante un pulido fino y similar para todos los aceros ensayados.

Se hace un seguimiento de las siguientes variables: reducción en área ( % R.A.), tiempo de rotura ( t ) desde la carga que define al límite elástico (  $\sigma_{0.2x}$  ) hasta la carga de rotura (  $\sigma_r$  ), fracción de la carga máxima soportada en el medio ensayado respecto a la del aire (  $\sigma_{max}/\sigma_{max,aire}$  ), fracción de la carga de rotura en el medio de ensayo respecto de la del aire (  $\sigma_{rot}/\sigma_{rot,aire}$  ), fracción de la carga de rotura real en el medio respecto a la del ensayo al aire (  $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$  ).

Además de las variables mencionadas anteriormente, se analizaron los parámetros  $\Delta \sigma$  y  $\Delta e$  , como se especifica en la figura 88, los cuales pueden dar una idea de la ductilidad del material, ya que en algunas condiciones de ensayo, el acero sufrió un fuerte ataque por corrosión, lo que trajo como consecuencia que el valor medido de la reducción en área, no correspondiera exclusivamente a la deformación mecánica, sino que además se producía una reducción como consecuencia del ataque, obteniendo entonces valores mayores que los reales.

La representación de todos estos parámetros, comparándolos con los resultados obtenidos en aire, para cada uno de los casos estudiados, permitirá evaluar la existencia o no de un fenómeno de fragilización del material, en los medios y condiciones de trabajo aquí ensayados.

La recta horizontal que aparece en todas las representaciones, es la media de la variable obtenida en el ensayo al aire, y las rectas discontinuas, el margen de dispersión correspondiente.

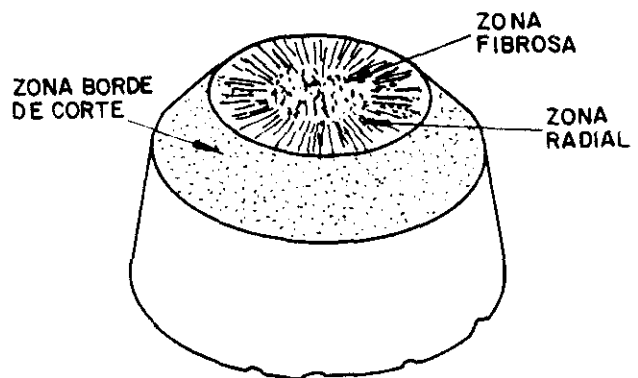
## B) CARACTERISTICAS MICROSCOPICAS DE LA FRACTURA PATRON.

En las fotografías 20 a 25 se presentan detalles de la fractura obtenida através del Microscopio Electrónico de barrido (SEM), en las cuales se aprecia el aspecto microestructural de fractura dúctil, típica de este acero.

El conocimiento de los detalles característicos de éste tipo de fractura se hace imprescindible, para poder contrastar el aspecto de las mismas, con las fracturas obtenidas en los medios ensayados, y poder apreciar indicios o no del fenómeno de Corrosión Bajo Tensión (CBT).

Los rasgos de la fractura típicos de este acero ( del tipo copa y cono ), se han clasificado en tres zonas fundamentales según su configuración (270), tal como se esquematiza en la figura 89 y son:

- zona fibrosa
- zona radial
- zona de labios de corte



**Figura 89.-** Representación de las zonas características de una fractura dúctil.

Debido a que las marcas de la superficie de fractura están asociadas con la deformación y la propagación de la fisura, su apariencia es indirectamente dependiente de la ductibilidad del metal.

- La **zona fibrosa** es una región de crecimiento lento de la fisura, que se localiza en el centro de la superficie de fractura. La presencia de esta región es indicativa de una propagación estable de la fisura subcrítica y que requiere una energía relativamente elevada, por lo que la propagación de la fisura en esta zona se produce como consecuencia de la fusión de los microhoyuelos.
- En la **zona radial**, se produce una propagación de la fisura rápida e inestable. Las marcas radiales coinciden con la dirección general de desarrollo de la fisura y emanan de la periferia de la zona fibrosa.



Las condiciones ambientales que afectan la ductilidad, también afectan al volumen del metal que se deforma y ante un decrecimiento del volumen, las marcas radiales se hacen menos relevantes. La observación a nivel macroscópico de una zona radial que ocupe toda o gran parte de la superficie de fractura, puede ser un indicativo de una fragilidad en el material.

- La zona de labios de corte, es una función del estado tensional y de las propiedades del metal. Cuando se produce un decrecimiento en la ductilidad del metal, disminuye el tamaño de esta zona. La ausencia de labios de corte se presenta cuando el metal sufre una condición extrema de fragilización.

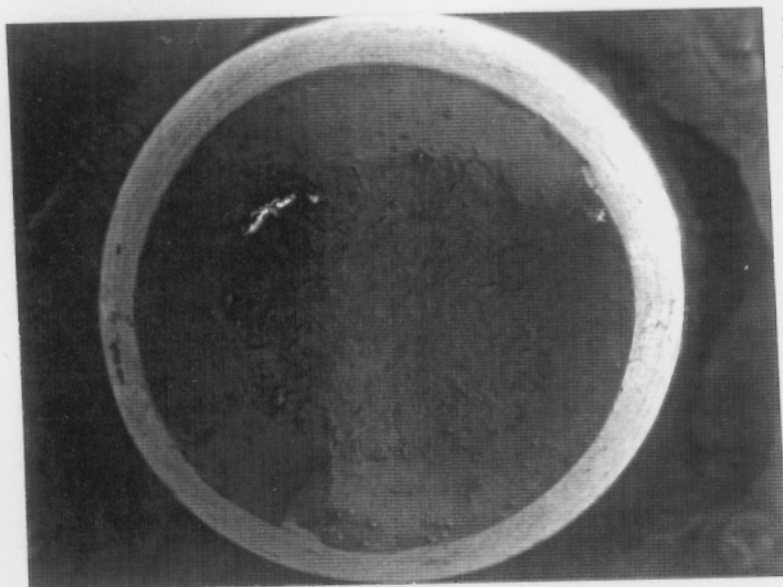
La fotografía 20 corresponde a un aspecto general de la superficie de fractura del acero ensayado al aire. Donde se aprecian las tres zonas características de la fractura de este acero, tal como se indicó en la figura 89.

En la fotografía 22 se aprecia la zona fibrosa (central), los hoyuelos esféricos, con inclusiones y decohesión del material (más detalle en la fotografía 23).

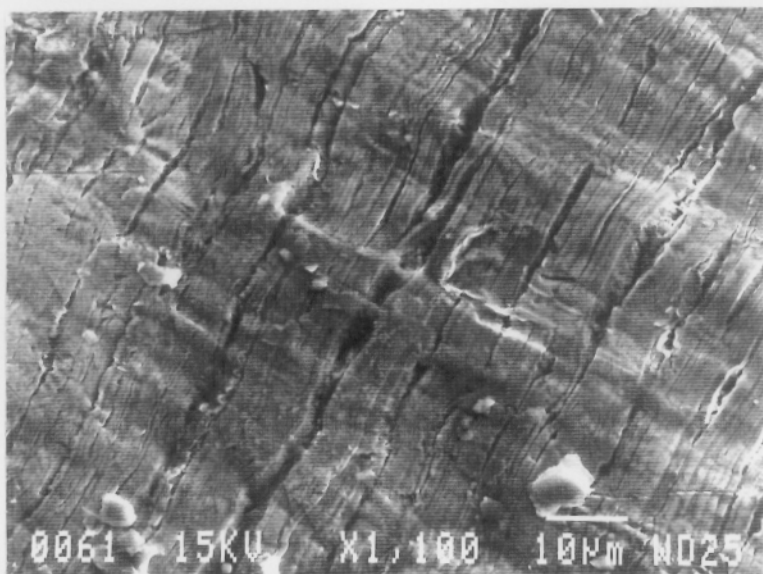
De la observación de la zona radial destaca la presencia de hoyuelos y decohesión del material, según se observa en la fotografía 24.

La fotografía 25 muestra un aspecto de los labios de corte, en la cual se observan también hoyuelos aunque más elongados, por lo general más pequeños que en el centro.

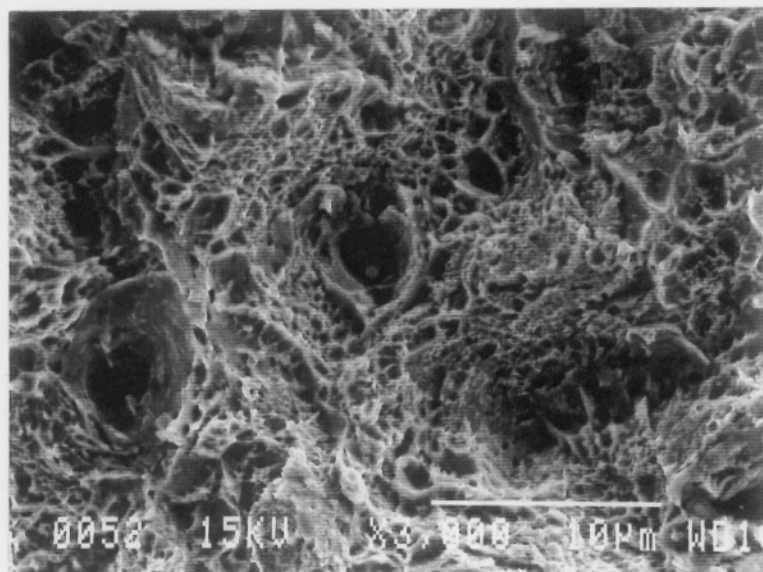
La fotografía 21 corresponde a la observación de las superficies laterales, en ella se aprecia la aparición de pequeñas grietas transversales cercanas a la superficie de fractura y perpendiculares a la aplicación de la carga.



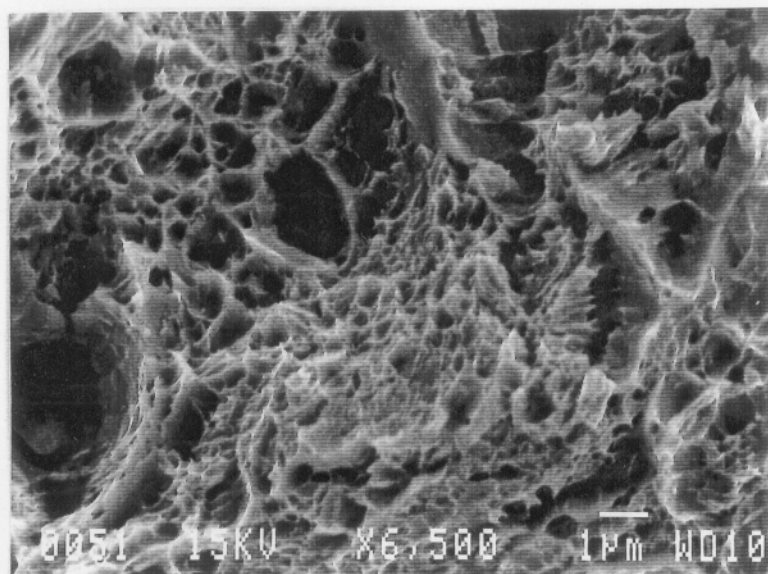
Fotografía 20.-  
Aspecto general de la  
fractura. ( X 37 )



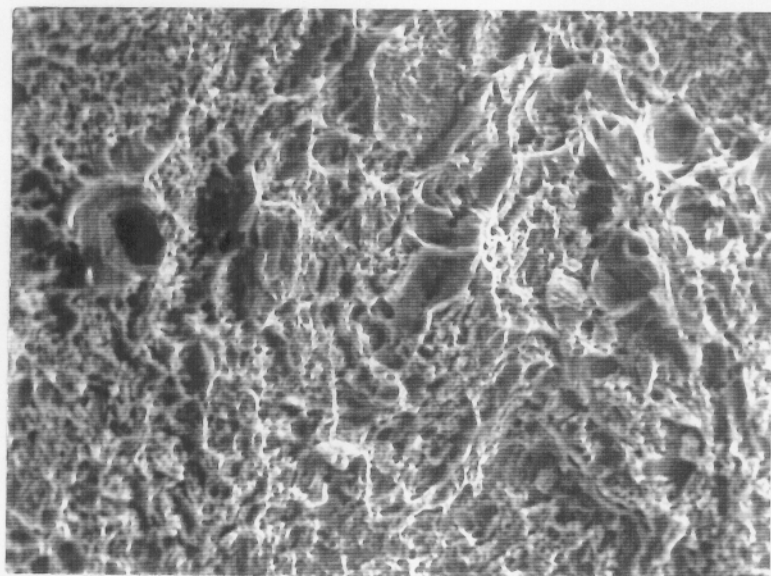
Fotografía 21.-  
Superficie lateral  
grietas transversales.  
( X 1100 )



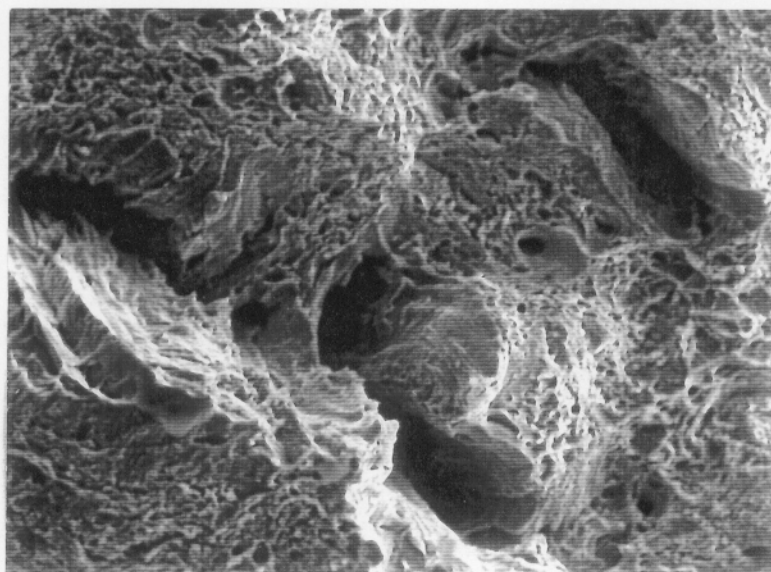
Fotografía 22.-  
Aspecto de la zona  
central, con hoyos  
esféricos. (X 3000)



**Fotografía 23.-**  
Detalle donde se  
aprecian inclusiones  
( X 6500 )



**Fotografía 24.-**  
Aspecto de la zona  
radial con hoyos  
esféricos y  
decohesión. (X 1500)



**Fotografía 25.-**  
Aspecto de la zona de  
labios de corte, con  
hoyos más elongados.  
(X 3000)

#### IV.4.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN MEDIOS CARBONATADOS

Los medios y condiciones de ensayo fueron los siguientes:

- Disolución 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$
- Temperatura ambiente
- Velocidad de Tracción (V.T.),  $3 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$
- Aireadas sin paso de aire
- Control potencioestático

Los estudios se realizaron trabajando potencioestáticamente. Los rangos de potenciales, donde se pensó que podía haber alguna probabilidad de fragilización, como ya se ha dicho al principio de este capítulo, se determinaron a partir de los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos. Dichos rangos se representan en la tabla XVI.

Tabla XVI

NaHCO <sub>3</sub> M/L	condiciones	Rangos de E (mV) (ECS)	
		curvas Pola. potenciodiná.	curvas pola. potencioestá.
0.05	aireadas	-100 a +200	-500 a -200

##### IV.4.2.1. RESULTADOS DE LOS PARAMETROS MECANICOS.

En las figuras 90 a 96 se representan los resultados obtenidos, en donde se ha considerado la influencia sobre los siguientes parámetros: Reducción en Area (% R.A.) figura 90, tiempo de duración del ensayo (t) figura 91, fracción de la carga máxima soportada por el acero ( $\sigma_{\text{max}} / \sigma_{\text{max, aire}}$ ) figura 92, fracción de la carga soportada en el momento de la rotura ( $\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot, aire}}$ ) figura 93, fracción de la carga real soportada en el momento de la rotura ( $\sigma_{\text{rot(r)}} / \sigma_{\text{rot(r), aire}}$ ) figura 94, fracción de la variación de carga ( $\Delta \sigma / \Delta \sigma_{\text{aire}}$ ) figura 95 y fracción de la variación de la deformación ( $\Delta e / \Delta e_{\text{aire}}$ ) figura 96.

En general se encontraron variaciones significativas de éstos parámetros en función del potencial de ensayo, que llevaron a dividir al sistema en tres regiones distintas:

- 1) A -700 mV (ECS).
- 3) De -700 mV (ECS) hasta potenciales más negativos que -100 mV (ECS).
- 3) De -100 mV (ECS), hasta potenciales de +300 mV (ECS).

La zona 1 ya se encuentra en la región catódica donde según Pourbaix, comenzaría el desprendimiento de hidrógeno en un sistema Fe - H<sub>2</sub>O a pH=8.2 y 25 °C, similar al aquí ensayado.

En la zona 2 se sitúa el potencial de corrosión del sistema, donde al igual que en la zona 3, no se aprecian variaciones significativas de los parámetros mecánicos analizados. Por lo que se puede pensar que en estos rangos de potenciales [ -700 > E > -200 mV (ECS) ], no existe influencia del sistema sobre las propiedades mecánicas del acero de pretensado ensayado.

Tanto a -700 mV, como en la región anódica de la zona 2, la reducción en área es inferior a la mínima obtenida en los ensayos al aire (figura 90), lo mismo ocurre con el tiempo de ensayo (figura 91) y las siguientes fracciones:  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$  (figura 95),  $\Delta e/\Delta e_{\text{aire}}$  (figura 96). Sin embargo, para la fracción  $\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot aire}}$  (figura 93) los valores obtenidos son mayores que los del aire, como cabe esperar al considerar en los cálculos la sección inicial.

En la región catódica ( -700 mV ) se observa un ligero decrecimiento de los parámetros mecánicos descritos, que dan una medida de la ductilidad del material, lo cual parece lógico ya que en esta región de potenciales comienza el desprendimiento de hidrógeno al pH de ensayo.

En la región anódica ( -600 < E < -100 mV ), se observa un decrecimiento considerable de los parámetros relacionados con la ductilidad del material, principalmente : % R.A. (figura 90), t rotura (figura 91),  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$  (figura 95),  $\Delta e/\Delta e_{\text{aire}}$  (figura 96) y  $\sigma_{\text{rot real}} / \sigma_{\text{rot real aire}}$  (figura 94).

Dicho decrecimiento depende del potencial y se alcanza un valor mínimo para todos los parámetros registrados, a -300 mV (ECS). Parece ser que entre -400 y -200 mV, se manifiesta la máxima pérdida de la ductilidad del acero ensayado.

La carga máxima soportada por los aceros en éste medio (figura 92), son en la mayoría de los potenciales ensayados, inferiores pero próximos al valor obtenido en el ensayo al aire (patrón). Excepto a  $-400$  y  $-300$  mV, donde el acero soporta una menor carga máxima, siendo aún menor a  $-300$  mV, lo cual nuevamente da una idea de la gran influencia sobre las propiedades mecánicas del acero ensayado a éste potencial.

De la figura 94, se destaca cómo en el rango de potenciales comprendido entre  $-500$  y  $-200$  mV, se registran los valores menores de la carga real soportada por el acero en el momento de la rotura.

De esto se deduce, que en general existe una buena correlación entre los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros registrados, debido en parte a que la superficie expuesta del acero ensayado, no sufre apenas pérdida de sección como consecuencia del tipo de ataque que se manifiesta en la misma.

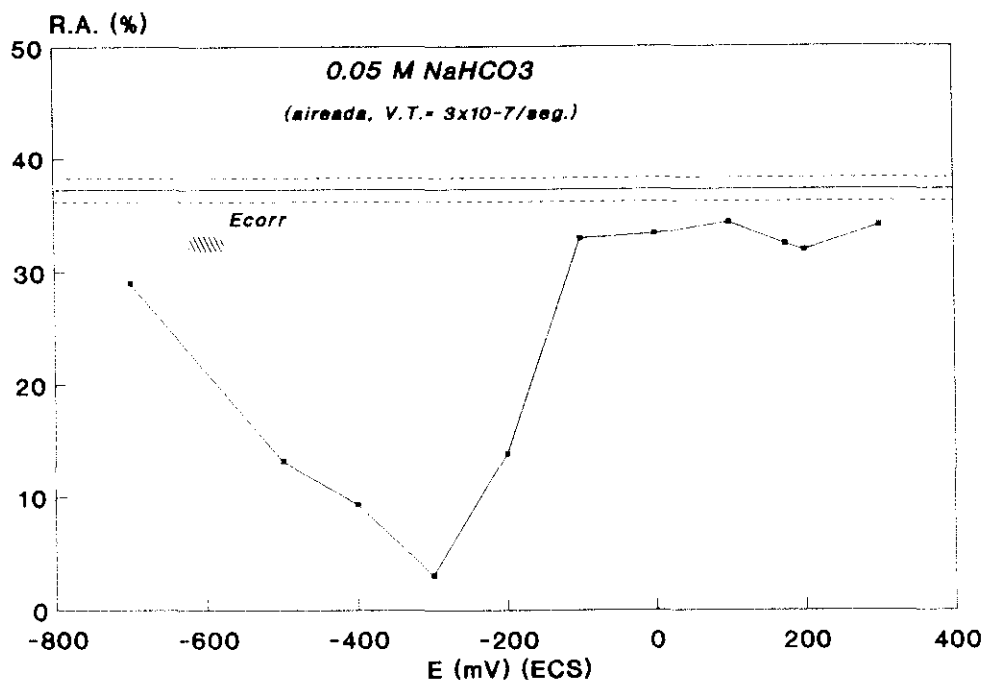


Figura 90.- Registro de la Reducción en Área en función del potencial.

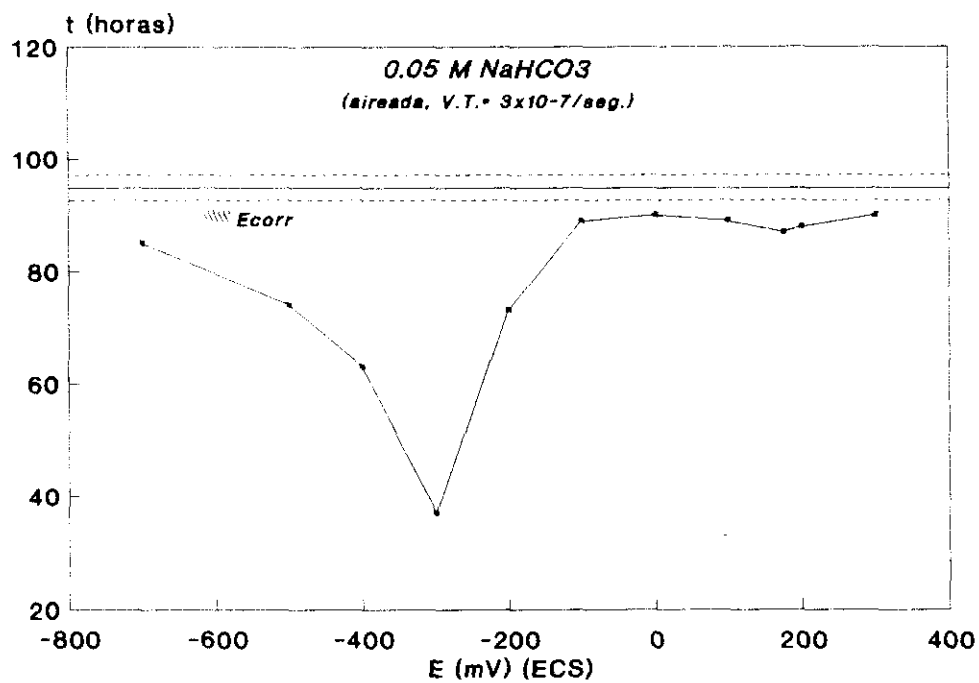


Figura 91.- Registro del tiempo de ensayo en función del potencial.

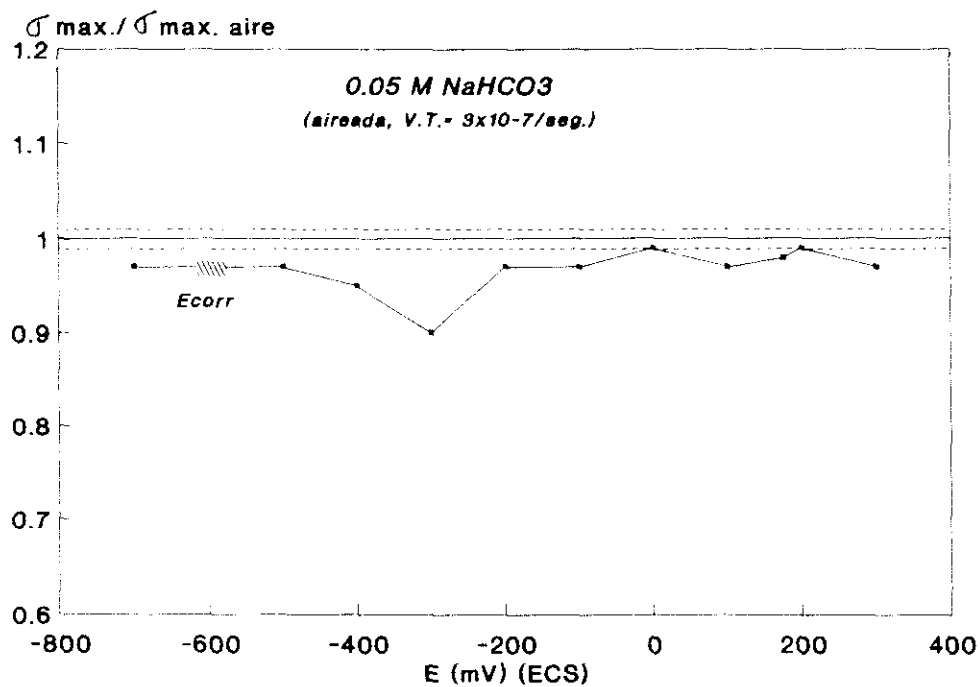


Figura 92.- Registro de la  $\sigma_{max} / \sigma_{max,aire}$  en función del potencial.

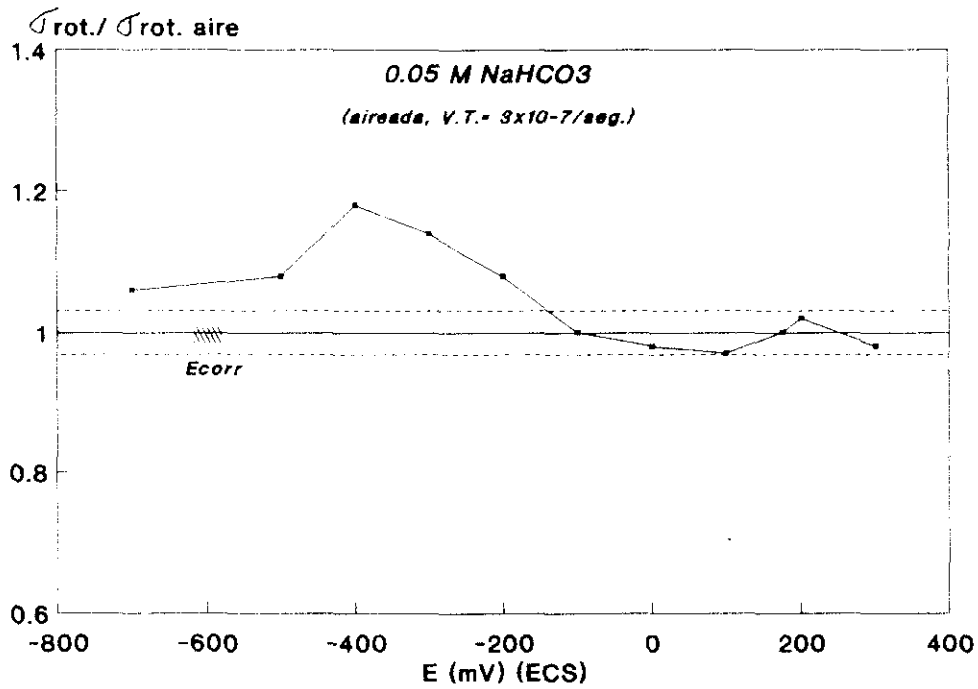


Figura 93.- Registro de la  $\sigma_{rot.} / \sigma_{rot. aire}$  en función del potencial.

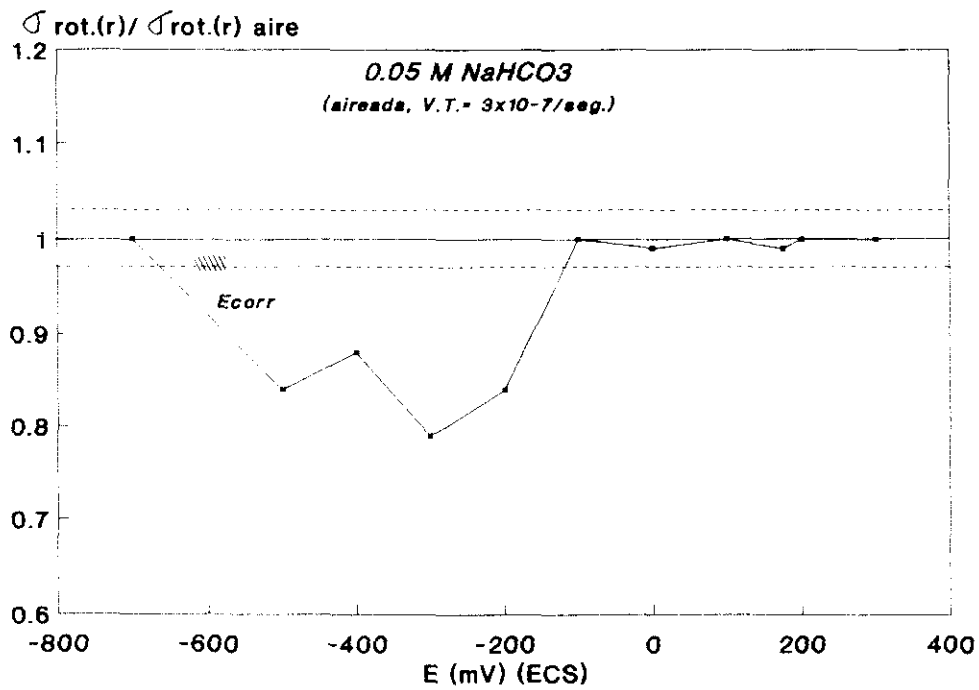


Figura 94.- Registro de la  $\sigma_{rot.(r)} / \sigma_{rot.(r) aire}$  en función del potencial.



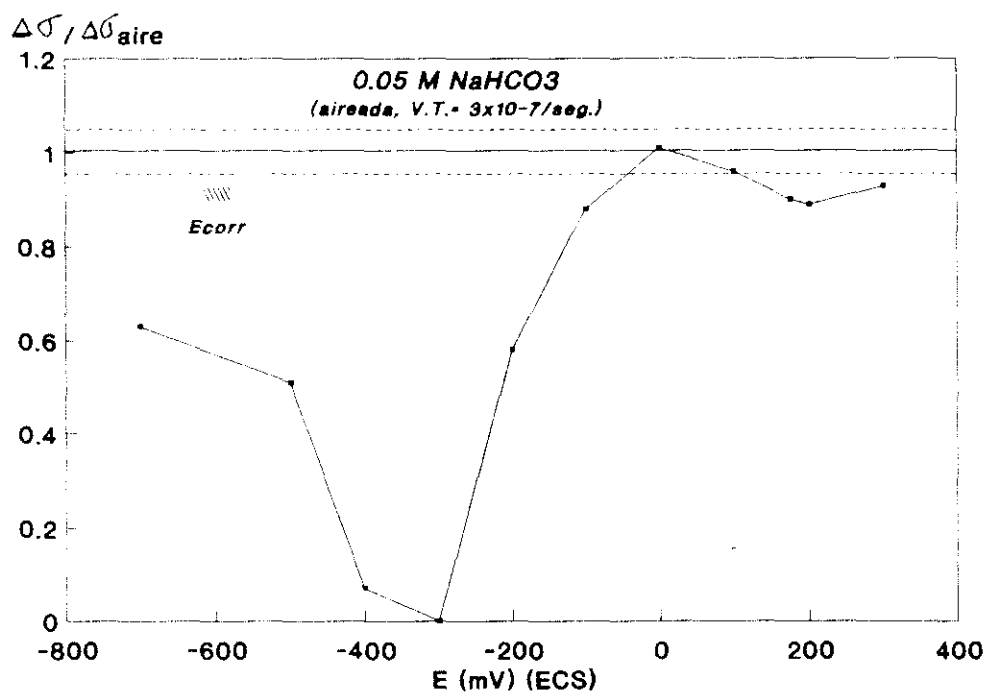


Figura 95.- Registro de la  $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$  en función del potencial.

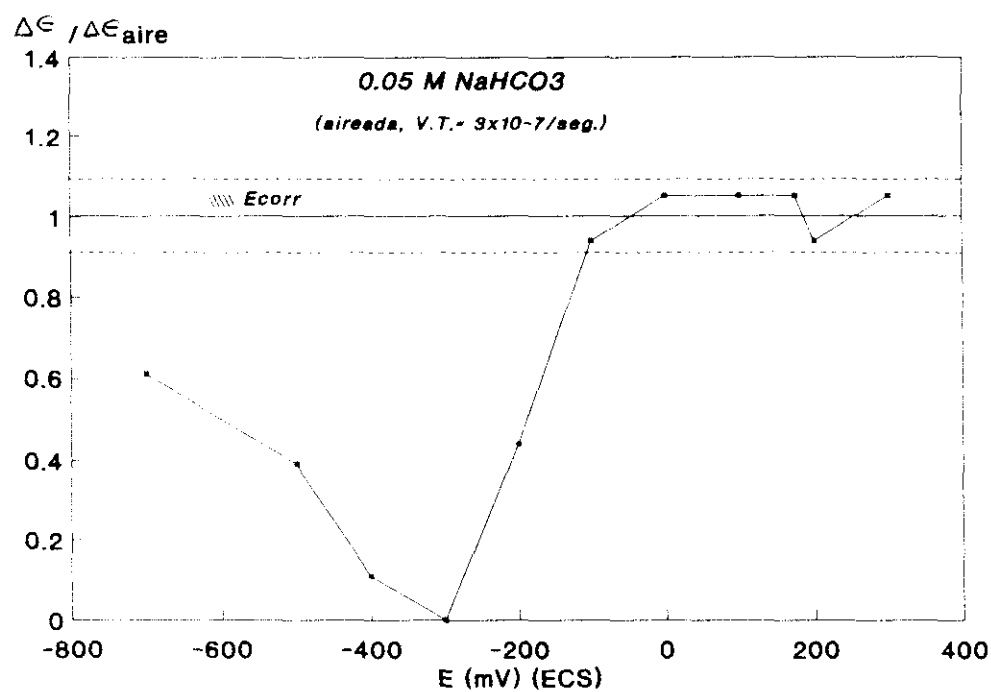


Figura 96.- Registro de la  $\Delta\epsilon / \Delta\epsilon_{\text{aire}}$  en función del potencial.

#### IV.4.2.2 OBSERVACION DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA (SEM)

##### A) ASPECTOS DE LAS FRACTURAS GENERALES

En las fotografías 26 a 31, se presentan las fractografías de las superficies de fractura de los aceros ensayados, en el rango de potenciales elegidos, las cuales se pueden clasificar según su aspecto general en dos grupos:

- a) Un primer grupo de fracturas, donde se encuentran los ensayos realizados a los siguientes potenciales: -700, -500, -400, -300 y -200 mV (ECS), las cuales se presentan en las fotografías 26 a 30. Donde apenas se aprecia una reducción en área y además presentan un aspecto muy diferente a la obtenida en el ensayo al aire (fotografía 20) y figura 89. A estos potenciales de ensayo suelen aparecer solamente dos zonas de ensayo:

- Una zona de apariencia semiplana en la parte más externa de la superficie de fractura y que se extiende hacia el interior ( zona de labios de corte ).

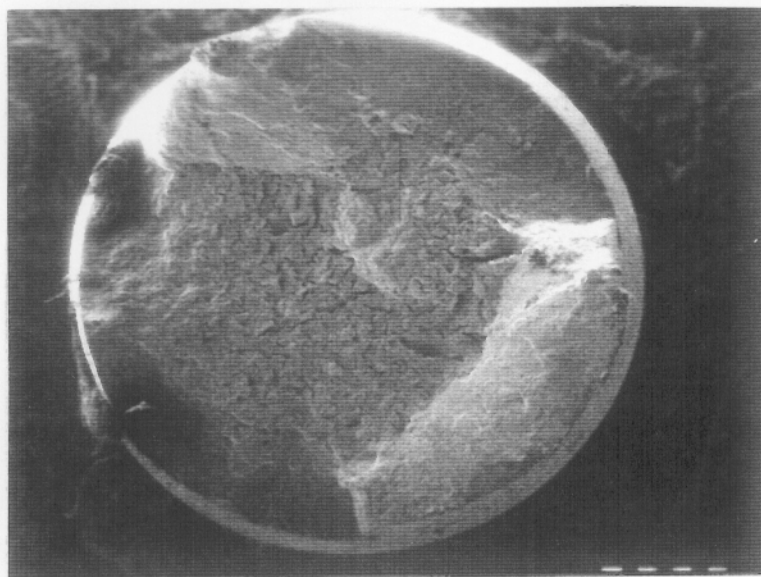
- Otra zona con apariencia agrietada por lo general y se orientan en dirección dada, la cual se localiza hacia el centro de la superficie de fractura (zona radial ).

Dentro de esta clasificación general, se puede hacer otra según el aspecto de dichas superficies de fractura y que se pueden clasificar en tres tipos: la de -700, la de -500 y las de -400, -300 y -200 mV. La de -500 mV (fotografía 27) tiene una apariencia mas regular y la zona radial no está bien diferenciada. Las de -400 (fotografía 28), -300 (fotografía 29) y -200 (fotografía 30), sí presentan la zona radial definida, donde las grietas secundarias que caracterizan a esta zona disminuyen en número y aumentan en tamaño y profundidad, a medida que el potencial se desplaza a valores más positivos.

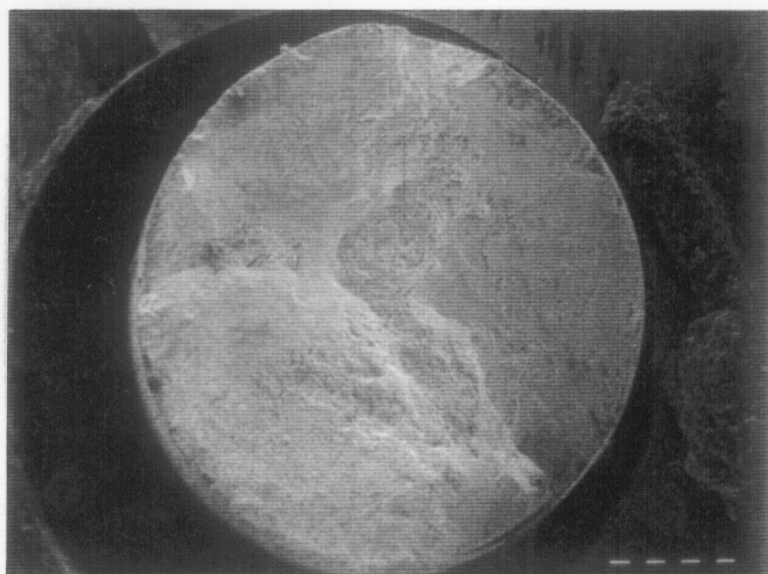
- b) Un segundo grupo, donde se encuentran las fracturas de los ensayos realizados a los potenciales siguientes:  $E_{corr}$ , -100, 0, +100, +175, +200 y +300 mV (ECS). Las cuales son similares en su aspecto general a la superficie de fractura obtenida en el ensayo al aire, fotografía 20. Un ejemplo se presenta en la fotografía 31, que corresponde al acero ensayado a 0 mV.

De acuerdo con lo descrito en este apartado, de forma general se puede avanzar que entre las fracturas obtenidas en ambos grupos se dan diferencias significativas, siendo las fracturas del segundo grupo las que presentan un mayor porcentaje de rotura dúctil.

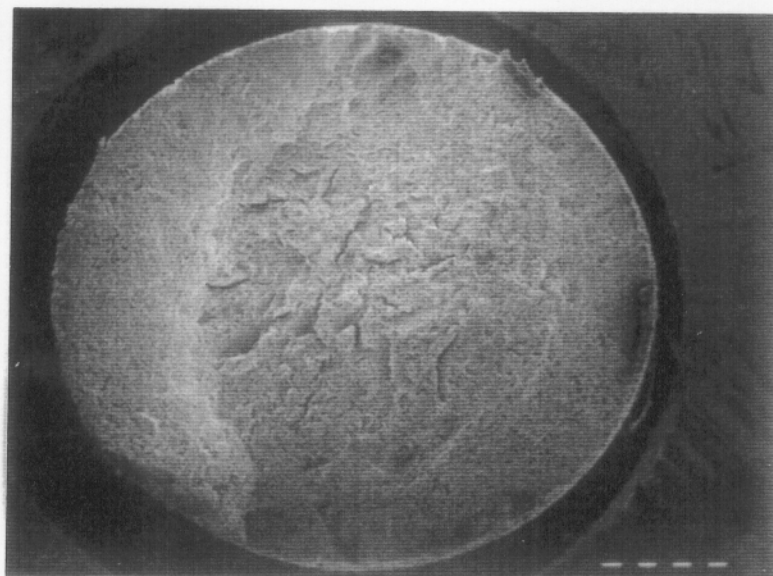
## ASPECTO GENERAL DE LA FRACTURA



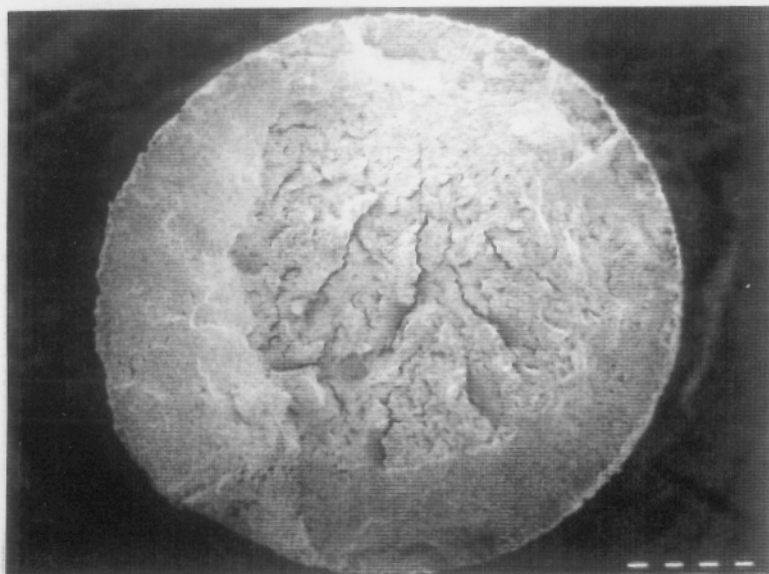
**Fotografía 26.-**  
E = - 700 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 27.-**  
E = - 500 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



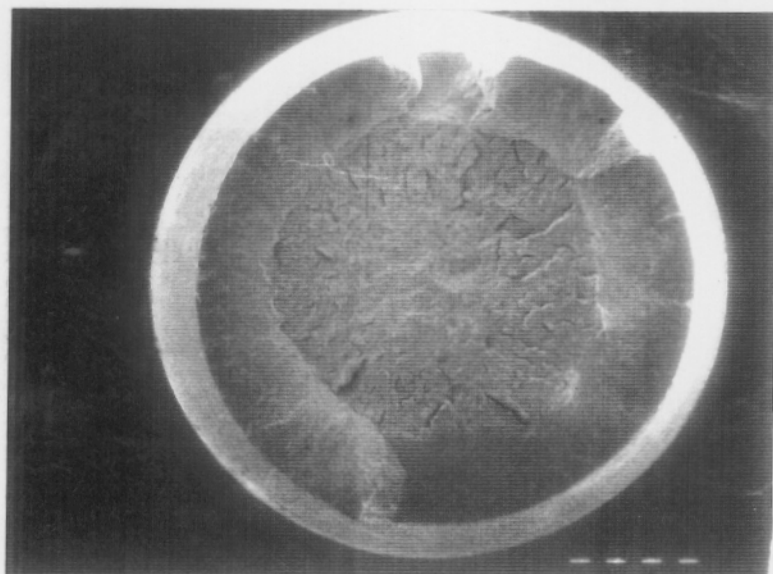
**Fotografía 28.-**  
E = - 400 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 29.-**  
E = - 300 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 30.-**  
E = - 200 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 31.-**  
E = 0 mV (ECS)  
(X 30) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)

## B) OBSERVACION DETALLADA DE LA FRACTURA

A continuación se hizo una observación detallada de la superficies de fractura, con el fin de identificar las facetas características de cada tipo de rotura, que ayudaron a esclarecer el posible o posibles mecanismos que condujeron a la misma.

La identificación del tipo de fractura fue difícil en algunos de los aceros ensayados a determinados potenciales, debido a que en ocasiones rompieron en momentos en los que no fue posible extraerlos del medio agresivo inmediatamente después de la rotura, además el equipo empleado no permitía un cambio automático del potencial de polarización ensayado a valores que no generaran ataque sobre la nueva superficie expuesta. Cuando esto ocurrió los aceros rotos permanecieron un tiempo, variable en cada caso, en el medio agresivo y polarizado al potencial de ensayo.

Todo esto trajo como consecuencia que el ataque sufrido y los productos de corrosión que se formaron sobre la superficie de fractura, eliminaran en algunos casos detalles finos de la misma. A pesar de las dificultades, se logró identificar la mayoría de los tipos de fractura que tuvieron lugar.

En los aceros del segundo grupo, anteriormente definidos:  $E_{corr}$  y desde -100 hasta +300 mV, se obtuvieron aspectos de fracturas con las tres zonas diferenciadas, similares a las obtenidas en el ensayo al aire, aunque en algunos casos se observó en puntos aislados de la superficie de fractura (concretamente a +100, +200 y +300) la presencia de zonas de apariencia plana, escalonadas y que a veces recuerdan por su forma a una hoja del tipo palminervada. Estas pequeñas zonas se encontraron en lugares muy concretos y siempre contiguos a las grietas de la zona radial, y son del tipo a las mostradas en las fotografías 32 a 34.

Algunos ejemplos de las observaciones de las superficies de fracturas de los aceros del primer grupo se presentan en las fotografías 35 a 41, en las dos zonas distintivas de este grupo (labios de corte y radial), en la zona de labios de corte se aprecia la presencia de hoyuelos, y en la zona radial se observaron regiones planas y escalonadas en forma de hoja palminervada como las descritas anteriormente, aunque más extensas y numerosas.

En la fotografía 35 se presenta un detalle del tipo de fractura del acero ensayado a -700 mV, donde se aprecian las regiones locales planas y escalonadas en forma de hoja palminervada, aisladas, que se encuentran en la zona radial. También se apreció un ataque local selectivo de una fase del acero (ferrita) respecto de la otra (cementita) (fotografía 36), aunque no se puede asegurar que la aparición de dicho fenómeno, no haya sido posterior a la rotura.



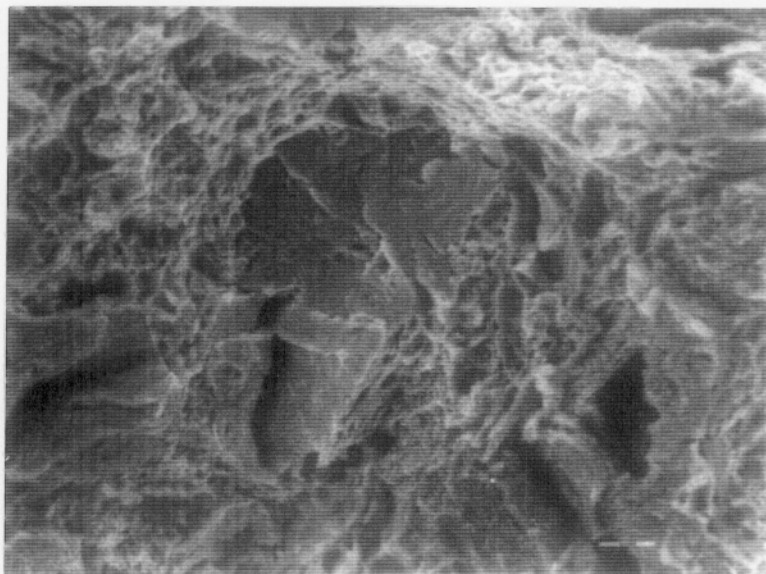
En las observaciones del acero ensayado a  $-500$  mV, no se pudo apreciar con detalle la fractura ya que se produjo un ataque muy intenso posterior a la rotura, como se aprecia en la fotografía 37.

En las fotografías 38 y 39 se observa la presencia de las regiones planas escalonadas en forma de hoja palminervada, para el acero ensayado a  $-300$  mV. También aquí se produjo un ataque posterior a la fractura aunque menos intenso que en el caso anterior, como se aprecia en la fotografía 39 donde se observa lo que se supone sea una disolución preferencial de las láminas de ferrita.

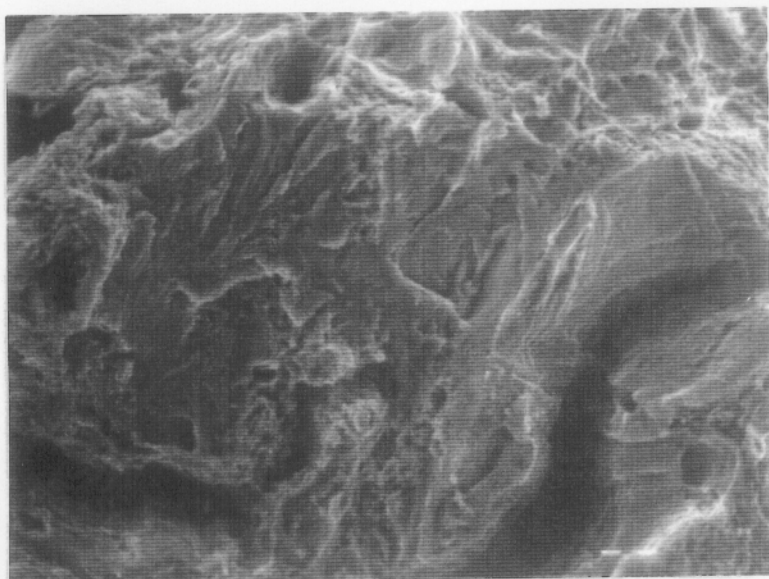
Para el acero ensayado a  $-200$  mV, se observa una cierta cantidad de estas regiones de forma de hoja palminervadas en toda la zona radial. Dichas zonas se aprecian con más claridad debido al poco tiempo, posterior a la rotura, que el acero estuvo expuesto en la disolución. En las fotografías 40 y 41 se presentan dichas zonas con forma de hoja palminervada, las cuales parecen ser las típicas de fractura frágil de este acero.

En todos los casos la zona de labios de corte exhiben microhoyuelos de diferentes diámetros, que no permiten diferenciar con los del ensayo al aire.

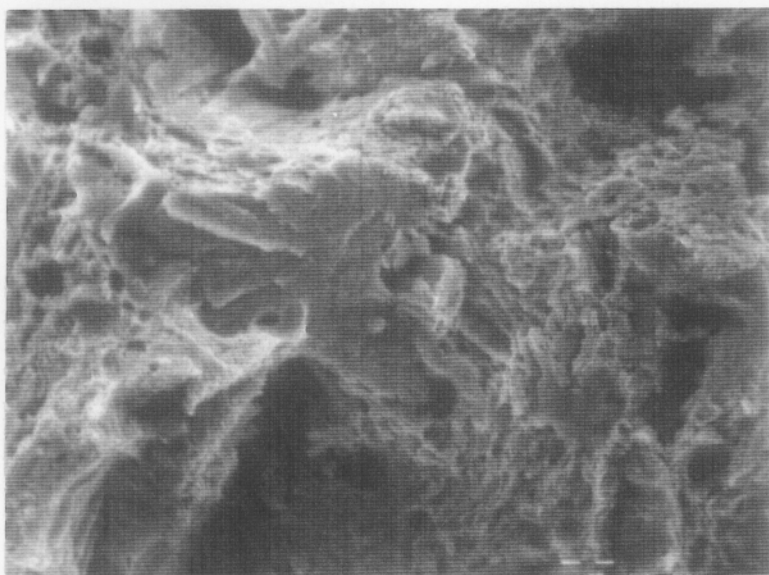
Finalmente apuntar que la información aportada tanto para los aceros del primer grupo como para los del segundo, confirman bastante acertadamente resultados de los parámetros mecánicos registrados en los ensayos de tracción lenta, para cada condición de ensayo.



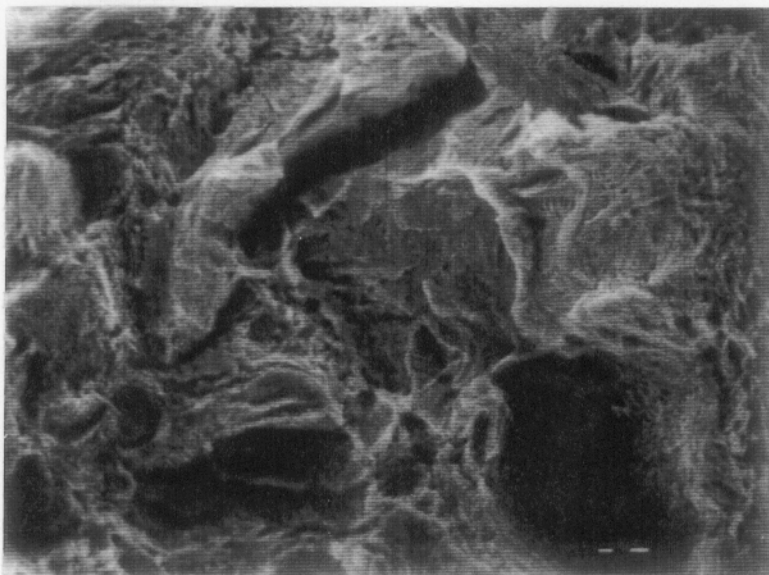
**Fotografía 32.-**  
Aspecto frágil en zona radial contigua a grieta  $E=100$ mV (ECS)  
(X3000) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )



**Fotografía 33.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial contigua a  
grieta E=200 mV (ECS)  
(X 3000) (0.05M NaHCO<sub>3</sub>)

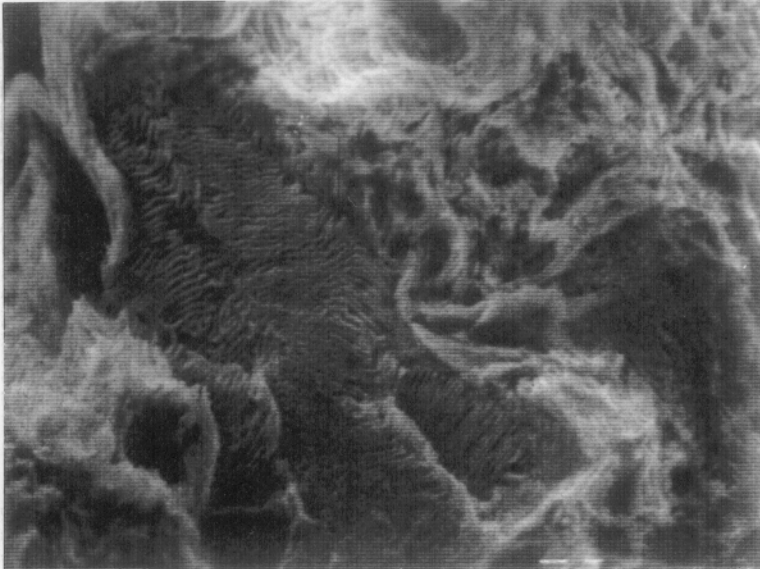


**Fotografía 34.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial contigua a  
grieta E=300 mV (ECS)  
(X 3000) (0.05M NaHCO<sub>3</sub>)

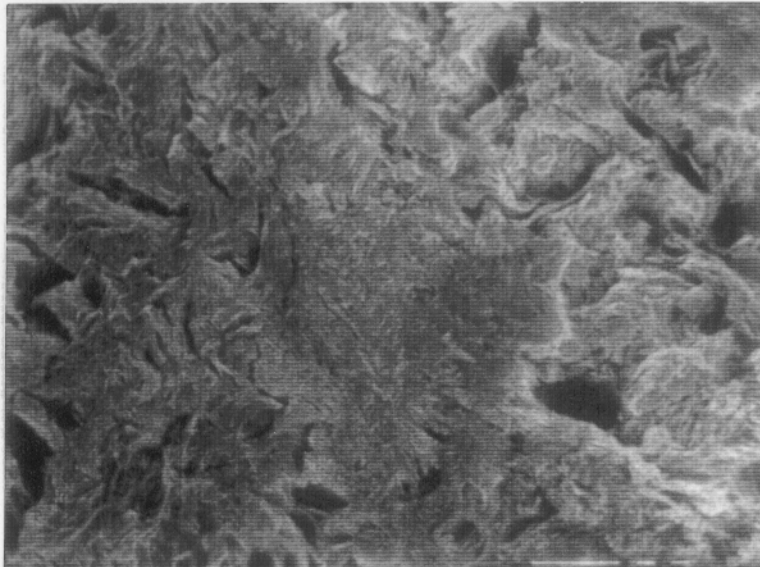


**Fotografía 35.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial. E = -700mV (ECS)  
(X 2000) (0.05M NaHCO<sub>3</sub>)

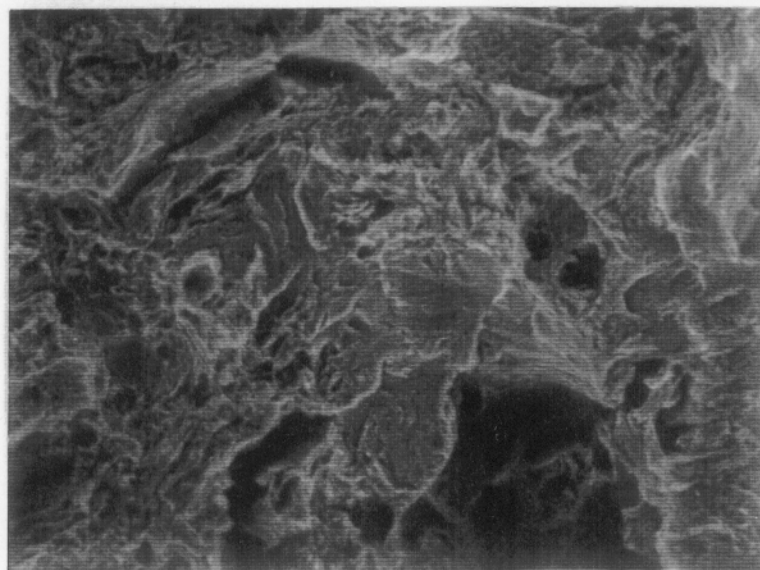




**Fotografía 36.-**  
Ataque selectivo de una  
fase de la perlita.  
E= -700mV (ECS) (X 2000)  
( 0.05 M NaHCO<sub>3</sub> )

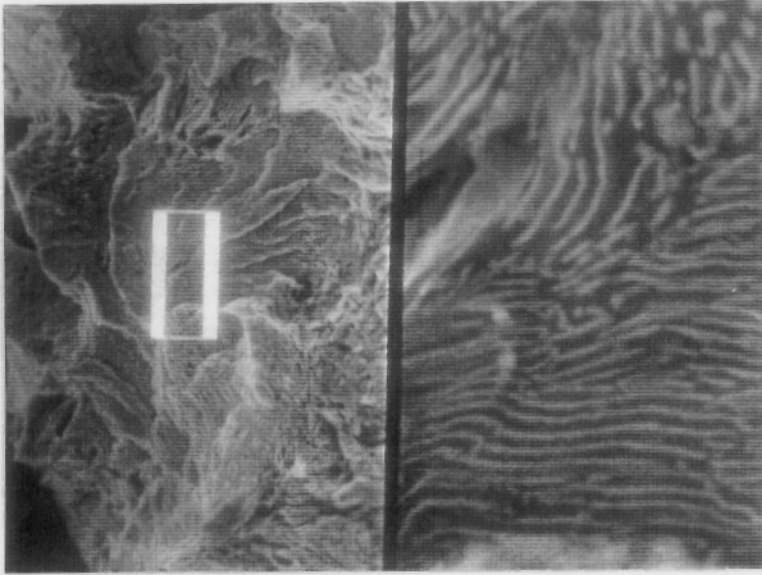


**Fotografía 37.-**  
Aspecto de la fractura  
en zona radial.  
E = -500 mV(ECS)  
(X 1500) (0.05M NaHCO<sub>3</sub>)

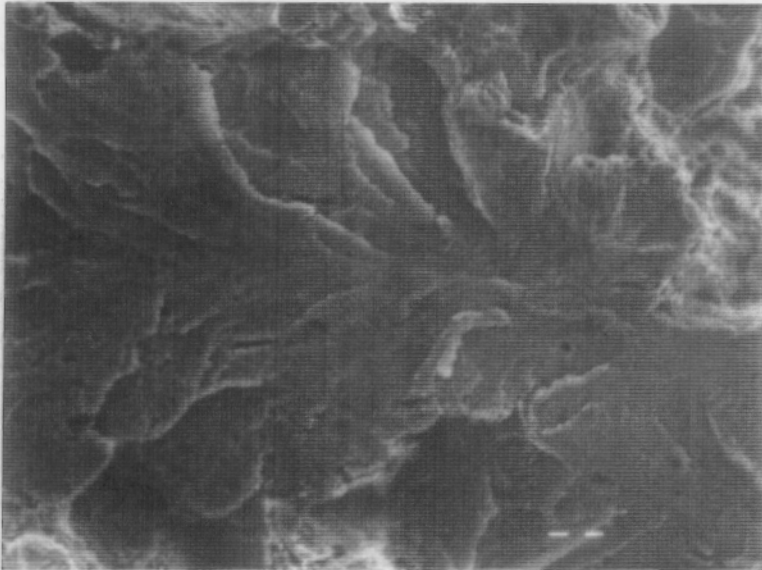


**Fotografía 38.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial.  
E = - 300 mV (ECS)  
(X 1500) (0.05M NaHCO<sub>3</sub>)

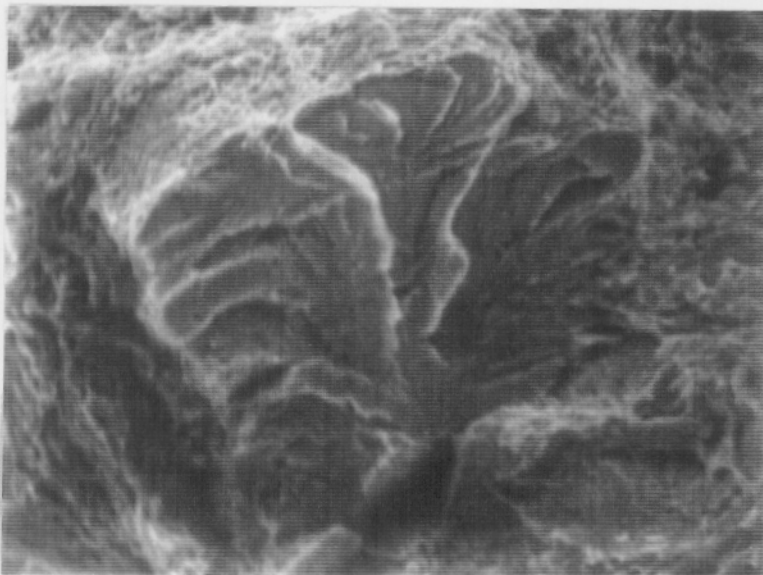




**Fotografía 39.-**  
Ataque selectivo de la  
región frágil en zona  
radial.  $E = -300\text{mV (ECS)}$   
( X 1500 y 15000 )  
( 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$  )



**Fotografía 40.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial.  
 $E = -200\text{ mV (ECS)}$   
(X 3000) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )



**Fotografía 41.-**  
Aspecto frágil en zona  
radial.  
 $E = -200\text{ mV (ECS)}$   
(X 2000) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )

## C) SUPERFICIES LATERALES

### PERFILES PROXIMOS A LA SUPERFICIE DE FRACTURA

Los perfiles de las superficies de fractura de los aceros ensayados se presentan en las fotografías 42 a 49, donde se aprecian diferencias significativas entre los aceros ensayados pertenecientes a cada uno de los grupos descritos anteriormente.

En el segundo grupo,  $E_{corr}$  y 0 mV (fotografías 42 y 43 respectivamente), se destaca la forma de cono y una reducción en área apreciable.

En el primer grupo: -500, -400, -300 y -200 mV (fotografías 44 a 47 respectivamente), se observa la forma irregular del contorno de la fractura y una pequeña reducción en área (sin casi zona de estricción) de la superficie de fractura.

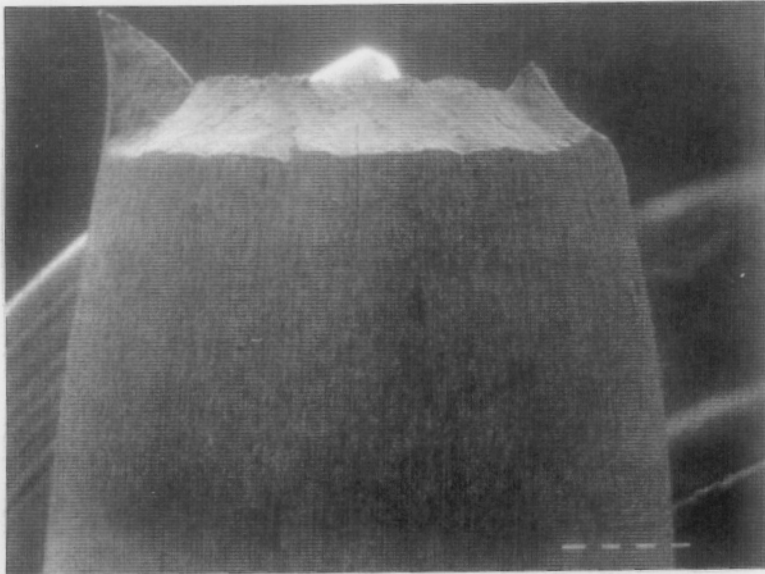
Dentro del primer grupo, son los aceros ensayados a -500 y -200 los que presentan una mayor reducción en área y gran cantidad de grietas transversales, que se encuentran en la zona de estricción, las cuales son visibles a simple vista. No siendo así para los ensayados a -400 y -300 mV en los cuales se observa una menor reducción en área y una menor cantidad de grietas, siendo éstas más pequeñas en ancho y largo, según se puede ver en las fotografías 48 y 49 las cuales corresponden a -300 y -400 mV respectivamente.

En general el tamaño (ancho y largo) y la cantidad de grietas transversales disminuye según el siguiente orden de potenciales: -500 > -200 > -400 > -300 mV, ésto a su vez se encuentra relacionado con el hecho de que los tiempos de ensayo obtenidos hasta la rotura también decrecen en el orden anteriormente descrito de potenciales.

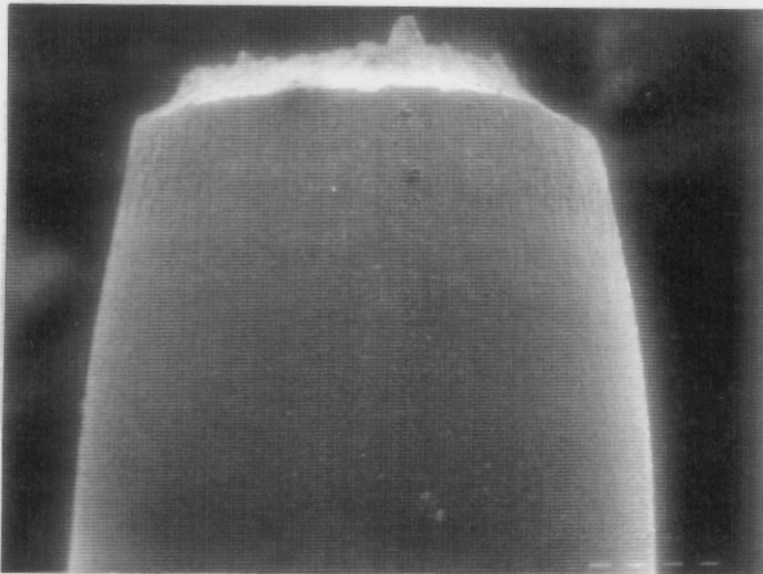
### OBSERVACIONES DETALLADAS

Se hizo también una observación detallada de las superficies laterales expuestas al medio agresivo, las cuales se presentan en las fotografías 50 a 53. Se observa que los aceros ensayados pertenecientes al primer grupo sufren un ataque que se extiende a toda la superficie, tal como se presenta en la fotografía 50, para el acero ensayado a -400 mV (ECS). También el acero ensayado al  $E_{corr}$  (fotografía 51), sufre este tipo de ataque aunque menos intenso, a pesar de que pertenece al segundo grupo.

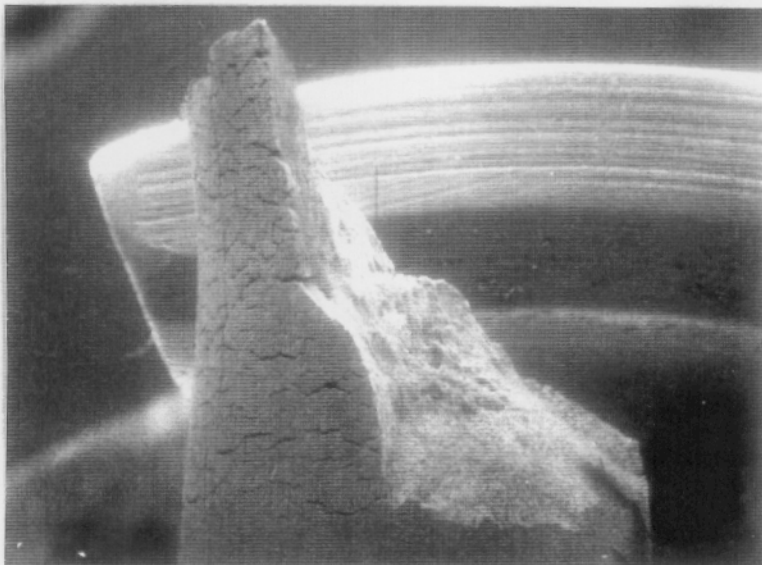
En los aceros ensayados pertenecientes al llamado segundo grupo, se destaca la presencia de un ataque localizado, tal como se aprecia en la fotografía 52, para el acero ensayado a +100 mV. También el acero ensayado a -200 mV sufre este tipo de ataque localizado, aunque pertenece al primer grupo (fotografía 53). Lo que nos lleva a pensar que éste (-200 mV) es un potencial crítico, donde a potenciales más positivos hay una tendencia hacia una pasivación más rápida y a potenciales más negativos habrá una corrosión más activa.



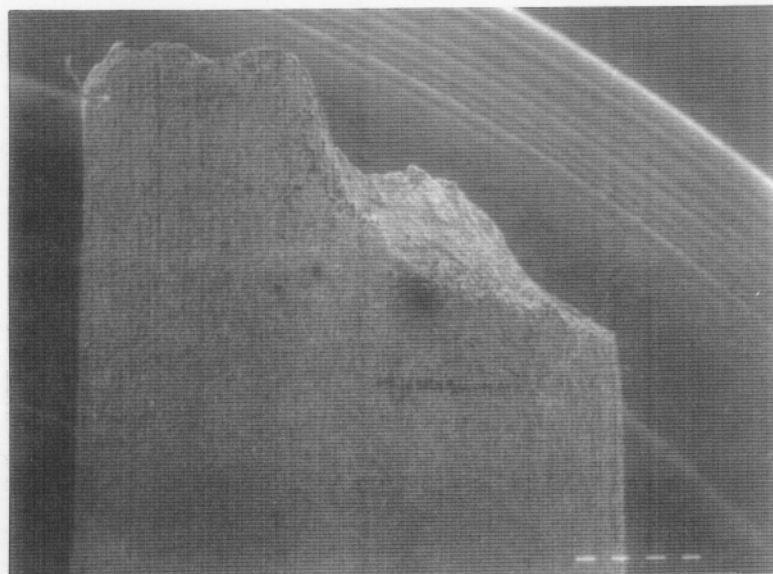
**Fotografía 42.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = E_{\text{corr}}$  (X 37)  
(0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )



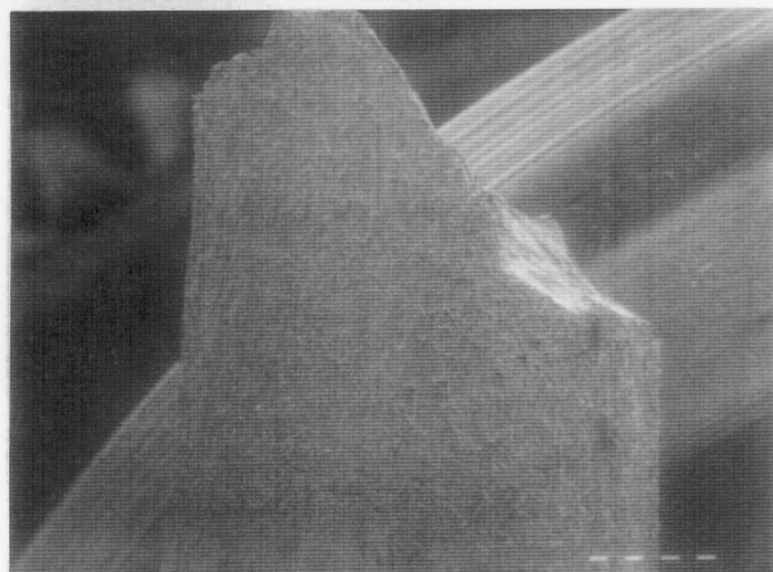
**Fotografía 43.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = 0$  mV (ECS)  
(X 30 ) (0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )



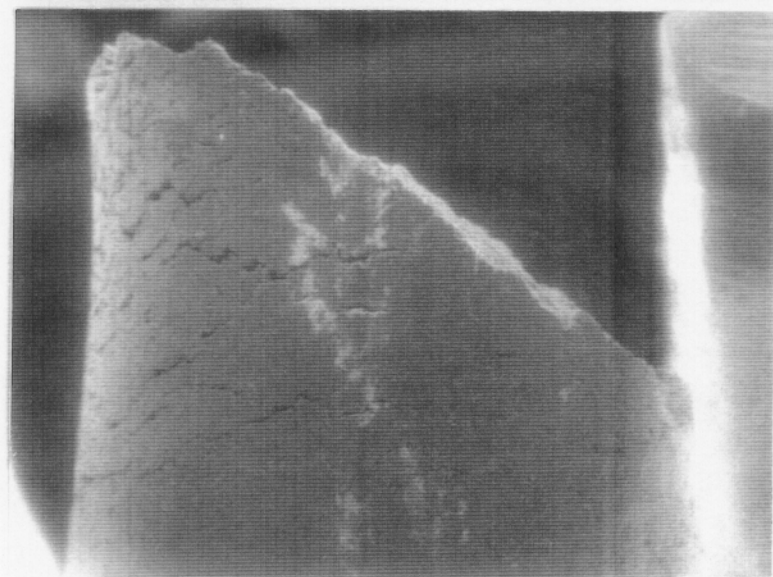
**Fotografía 44.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = - 500$  mV (ECS)  
(X 25) (0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )



**Fotografía 45.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = - 400 \text{ mV (ECS)}$   
(X 30) (0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )

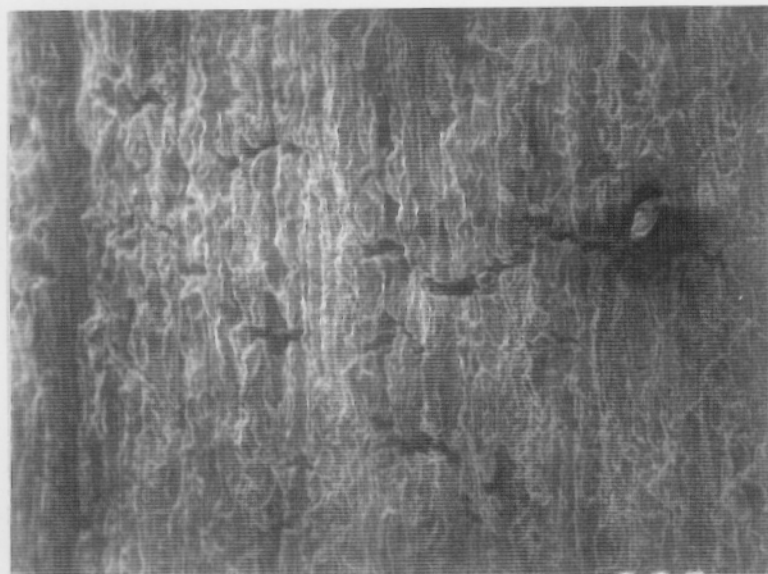


**Fotografía 46.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = - 300 \text{ mV (ECS)}$   
(X 25) (0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )

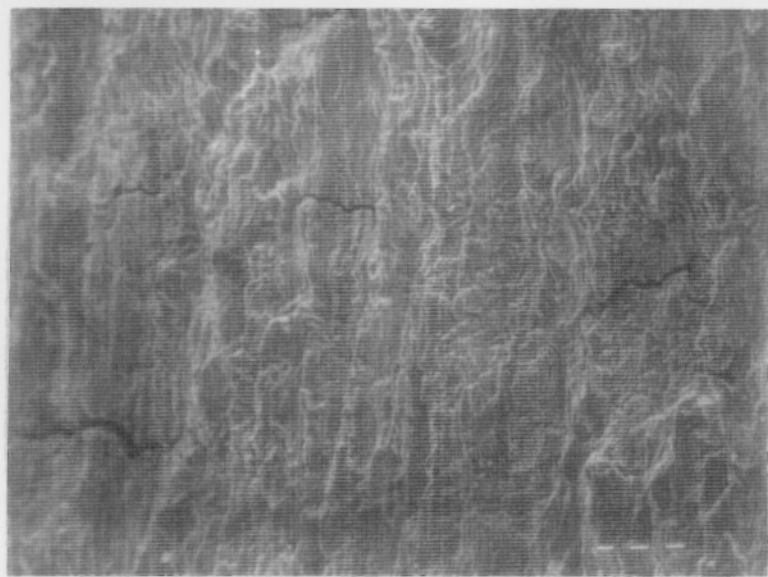


**Fotografía 47.-**  
Perfil de fractura.  
 $E = - 200 \text{ mV (ECS)}$   
(X 35) (0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ )

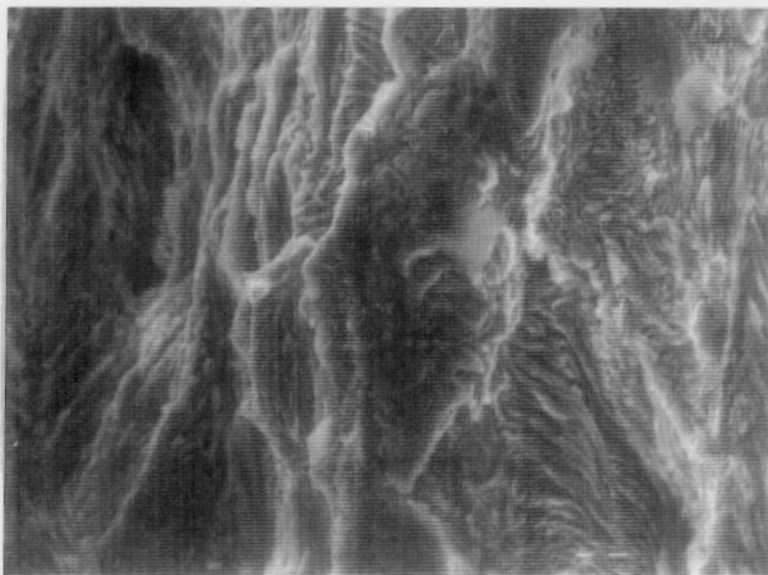




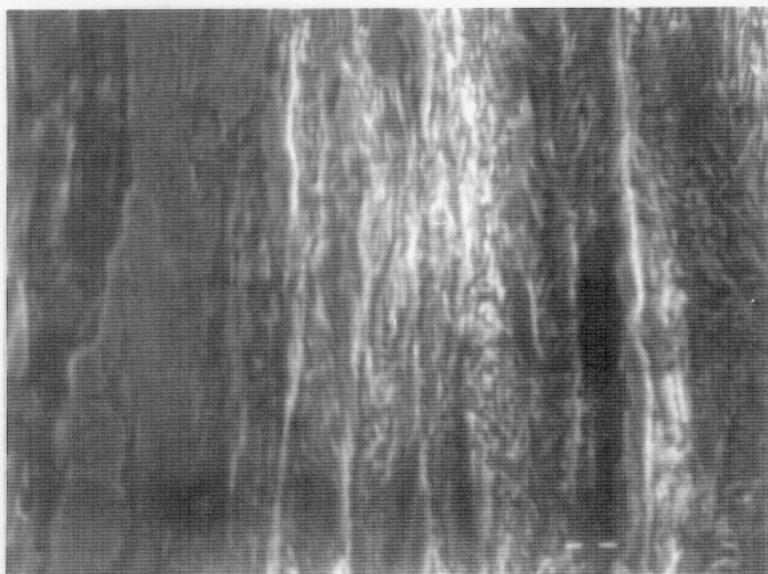
**Fotografía 48.-**  
Superficie lateral,  
grietas transversales.  
E = - 400 mV (ECS)  
(X 250) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 49.-**  
Superficie lateral,  
grietas transversales.  
E = - 300 mV (ECS)  
(X 250) (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)

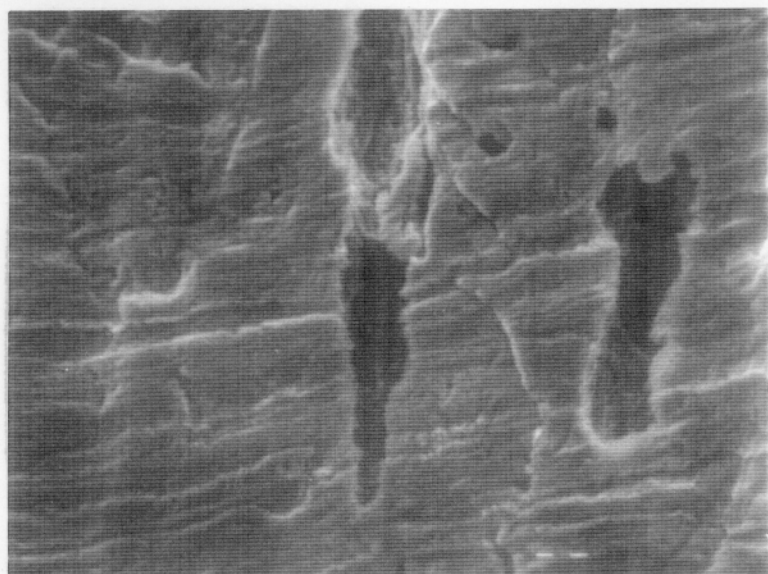


**Fotografía 50.-**  
Aspecto superficie  
lateral con ataque  
generalizado.  
E = -400 mV (ECS) (X 2500)  
(0.05 M NaHCO<sub>3</sub>)



**Fotografía 51.-**  
Aspecto superficie  
lateral con ataque  
generalizado.

$E = E_{\text{corr}}$   
(X 2500) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )



**Fotografía 52.-**  
Aspecto superficie  
lateral con ataque  
localizado.

$E = 100 \text{ mV (ECS)}$   
(X 2500) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )



**Fotografía 53.-**  
Aspecto superficie  
lateral con ataque  
localizado.

$E = -200 \text{ mV (ECS)}$   
(X 1500) (0.05M  $\text{NaHCO}_3$ )

#### IV.4.3. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS

Los medios y condiciones de ensayo fueron los que se presentan en la tabla XVII.

Tabla XVII

[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] M/L	condiciones			
	Velocidad de tracción	aireada	desaireada	control potencioestát.
0.2	10 <sup>-7</sup> /seg	X	X	X
	10 <sup>-6</sup> /seg	X		X
0.1	10 <sup>-7</sup> /seg	X		X
0.01	10 <sup>-7</sup> /seg	X		X

Los estudios se realizaron trabajando potencioestáticamente. Los rangos de potenciales, donde se pensó que podría haber alguna posibilidad de fragilización del material, se eligieron a partir de los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos.

En la tabla XVIII se presentan los valores de dichos rangos para las variables estudiadas.

Tabla XVIII

[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] M/L	condiciones	Rangos de E (mV) (ECS)	
		curvas Polariz. potenciodiná.	curvas polari. potencioestát.
0.2	aireadas	-750 a -500	-200 a +300
	desaireadas	-750 a -500	-200 a +300
0.1	aireadas	-750 a -500	-200 a +200
0.01	aireadas	-750 a -500	-200 a +200

#### IV.4.3.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT A VELOCIDAD DE TRACCION DE $3 \times 10^{-7} \text{ seg}^{-1}$

En este apartado se dan los resultados obtenidos a esta velocidad de tracción, en la que se han considerado la influencia del contenido de oxígeno y la concentración de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sobre las propiedades mecánicas y las fracturas de los aceros ensayados. Para abordar el estudio de la influencia del oxígeno, se hizo lo siguiente:

- En **presencia de oxígeno**, a la concentración de este elemento a la presión de una atmósfera (condiciones normales).
- A menor concentración de oxígeno. Desaireando con una corriente de nitrógeno y creando una convección no homogénea, tal como se presenta en la figura 97a. Logrando de esta forma que se produjera una aireación diferencial sobre la superficie del acero y provocara el inicio de la corrosión en resquicio en una región localizada (interfase acero-resina).
- A concentraciones bajas de oxígeno pero desaireando y creando una convección homogénea sobre toda la superficie de ensayo, tal como se presenta en la figura 97b.

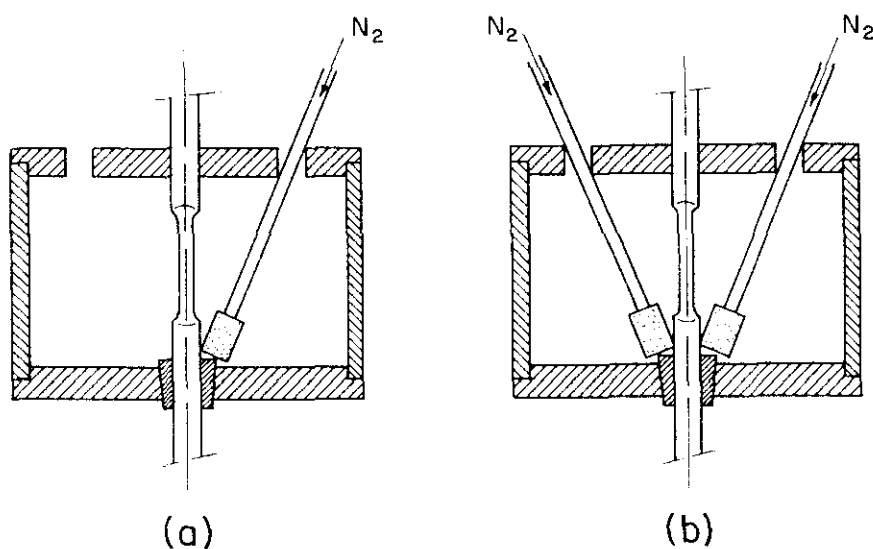


Figura 97.- Condiciones de desaireación: a) no homogénea y b) homogénea



#### IV.4.3.1.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN PRESENCIA DE OXIGENO CON Y SIN AGITACION.

##### A.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRACCION LENTA

En las figuras 98 a 104 se presentan los resultados obtenidos en condiciones aireadas a las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  ensayadas (0.2, 0.1 y 0.01 M). En donde se ha considerado la influencia sobre los siguientes parámetros: Reducción en Area (% R.A.) figura 98, tiempo de duración del ensayo (t) figura 99, fracción de la carga máxima soportada por el acero ( $\sigma_{\text{max}} / \sigma_{\text{max,aire}}$ ) figura 100, fracción de carga soportada en el momento de la rotura ( $\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot,aire}}$ ) figura 101, fracción de la carga real soportada en el momento de la rotura ( $\sigma_{\text{rot(r)}} / \sigma_{\text{rot(r),aire}}$ ) figura 102, fracción de la variación de carga ( $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$ ) figura 103 y fracción de la variación de la deformación ( $\Delta e / \Delta e_{\text{aire}}$ ) figura 104, donde todas las fracciones son respecto a los valores obtenidos en el ensayo al aire.

En general se encontraron variaciones significativas de estos parámetros, en función del potencial de ensayo, cuando se trabajó a concentraciones de 0.2 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . La curva de línea continua de las figuras representa los valores obtenidos cuando se propiciaba la corrosión en resquicio en la sección más fina del acero expuesto a la disolución (caso a) y la discontinua cuando se propiciaba en la sección más gruesa (caso b) (según lo descrito anteriormente en el punto III.3.4, figura 29).

En ambas situaciones se destaca la presencia de cuatro zonas perfectamente diferenciadas entre sí, las cuales son:

- 1) Desde -1200 hasta potenciales más negativos de -650 mV (ECS), la cual se encuentra en la región catódica.
- 2) Desde -650 hasta -500 (caso a) y hasta -400 mV (ECS) (caso b), donde se sitúa el potencial de corrosión [ $E_{\text{corr}} = -500$  mV (ECS)], del sistema estudiado.
- 3) Desde -450 hasta +400 mV en el caso a y desde -200 hasta +300 mV en el caso b.
- 4) Desde +400 hasta +700 mV (ECS) para el caso b. En el caso a no se ensayó en esta región de potenciales.

En la zona 1 se encuentra una región intermedia de potenciales [alrededor de -900 mV (ECS)], donde según Pourbaix, se inicia el desprendimiento de hidrógeno en el sistema  $\text{Fe-H}_2\text{O}$  para los valores de pH ensayados.

Se destaca cómo a medida que el potencial se hace más negativo, los parámetros: % R.A.,  $t$  rotura y las fracciones  $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$ ,  $\sigma_{rot}/\sigma_{rot\ aire}$ ,  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$  y  $\Delta e/\Delta e_{aire}$  (figuras 98, 99 y 101 a 104 respectivamente), indican una disminución significativa de la ductilidad del material, ya que los valores obtenidos difieren mucho del ensayo patrón (% R.A.,  $t$ ,  $\sigma_{rot(r)}/\sigma_{rot(r)aire}$ ,  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{aire}$  y  $\Delta e/\Delta e_{aire}$  son inferiores y  $\sigma_{rot}/\sigma_{rot\ aire}$  es superior). Sin embargo la carga máxima soportada por el acero (figura 100) se mantiene dentro de los límites del ensayo al aire.

Todo esto ocurre tanto para los aceros ensayados en el caso a, como en el caso b.

También en la zona 3 (región anódica) se observa una disminución considerable de los valores de estos parámetros respecto al aire (figuras 98 a 100 y 102 a 104). Se aprecia un mínimo en la región de potenciales situada entre 0 y +200 mV (ECS) para el caso b. Algo similar ocurre para el caso a, donde los valores obtenidos de dichos parámetros son aún menores.

Fué, en esta zona 3, donde se observó una corrosión más intensa, la cual es potencial-dependiente y comienza mediante un fenómeno de corrosión en resquicio, que se inicia en la interfase resina-metal.

Parece claro por tanto, que la influencia del medio en este rango de potenciales, sobre los parámetros mecánicos, se debe en parte al fuerte ataque localizado que se desencadena sobre la superficie del metal.

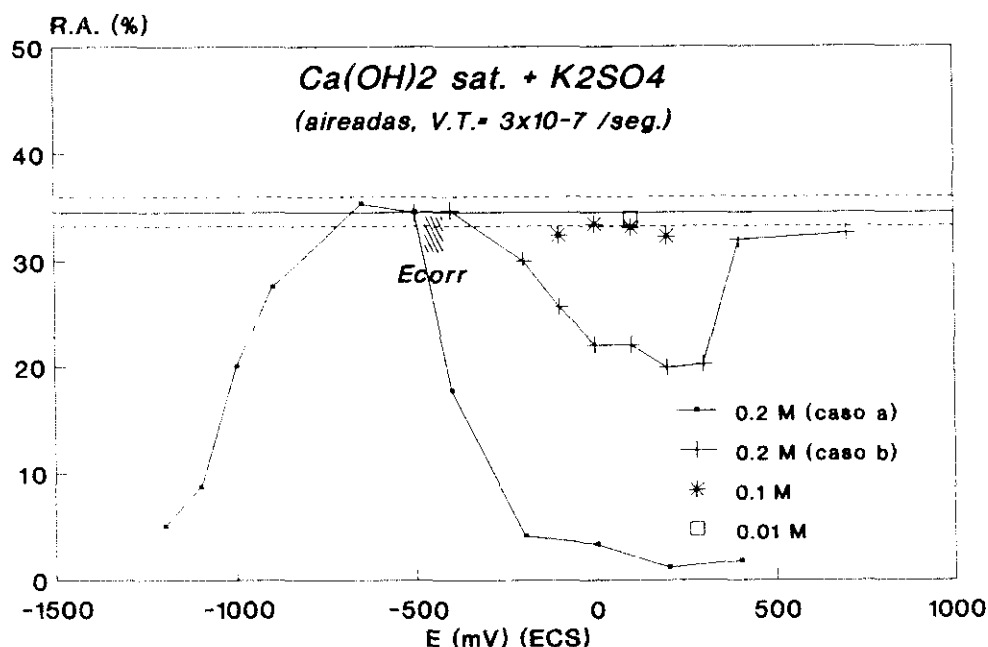


Figura 98.- Registro de la Reducción en Área en función del potencial.

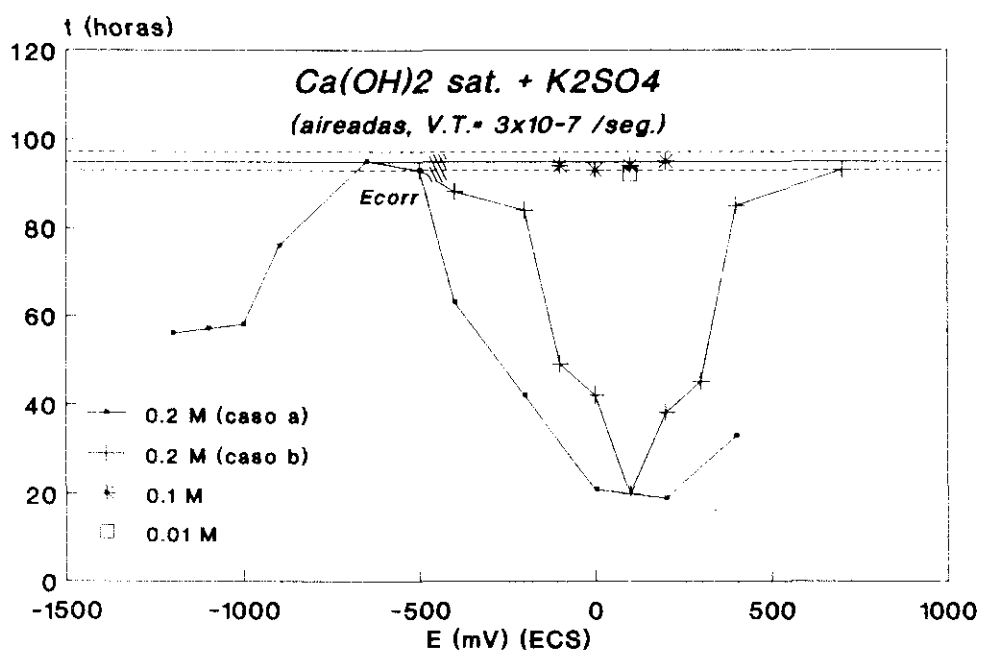


Figura 99.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

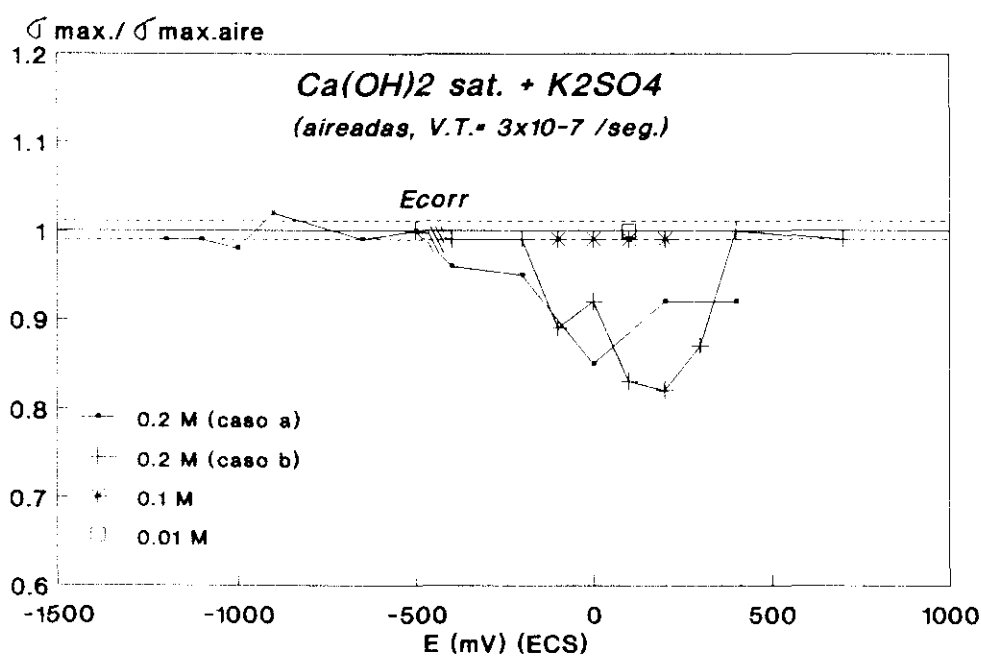


Figura 100.- Registro de la  $\sigma_{max} / \sigma_{max.aire}$  en función del potencial.

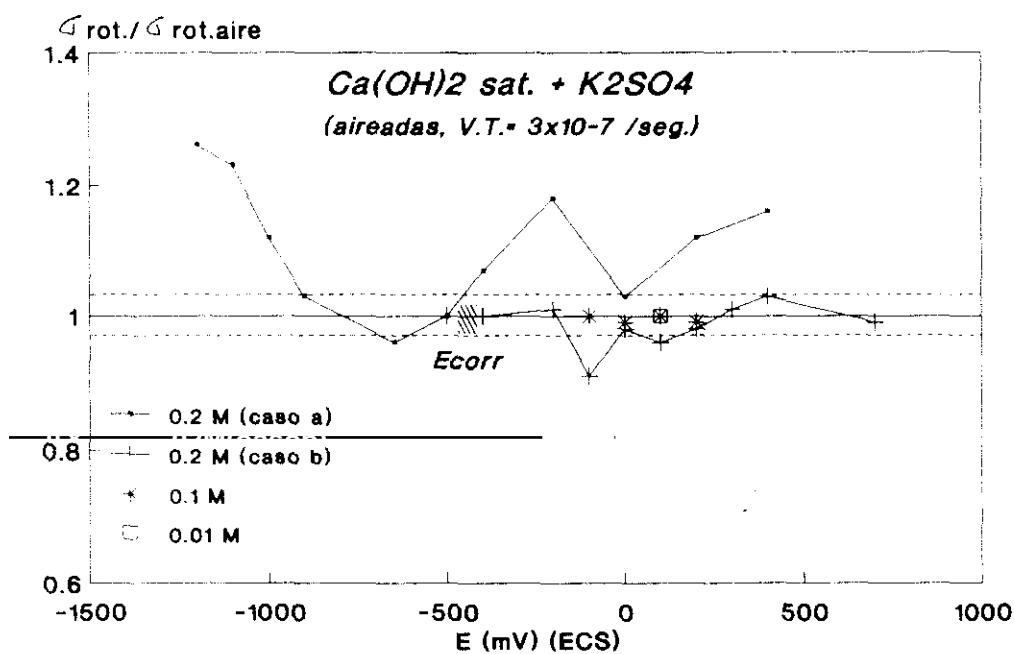


Figura 101.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot.aire}}$  en función del potencial.

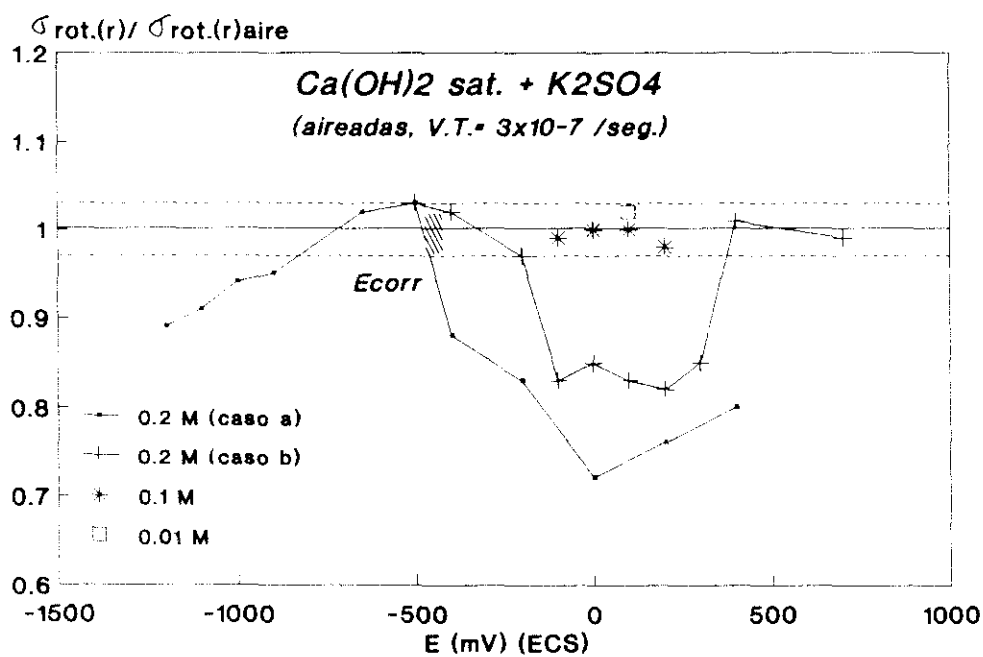


Figura 102.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.(r)}} / \sigma_{\text{rot.(r)aire}}$  en función del potencial.

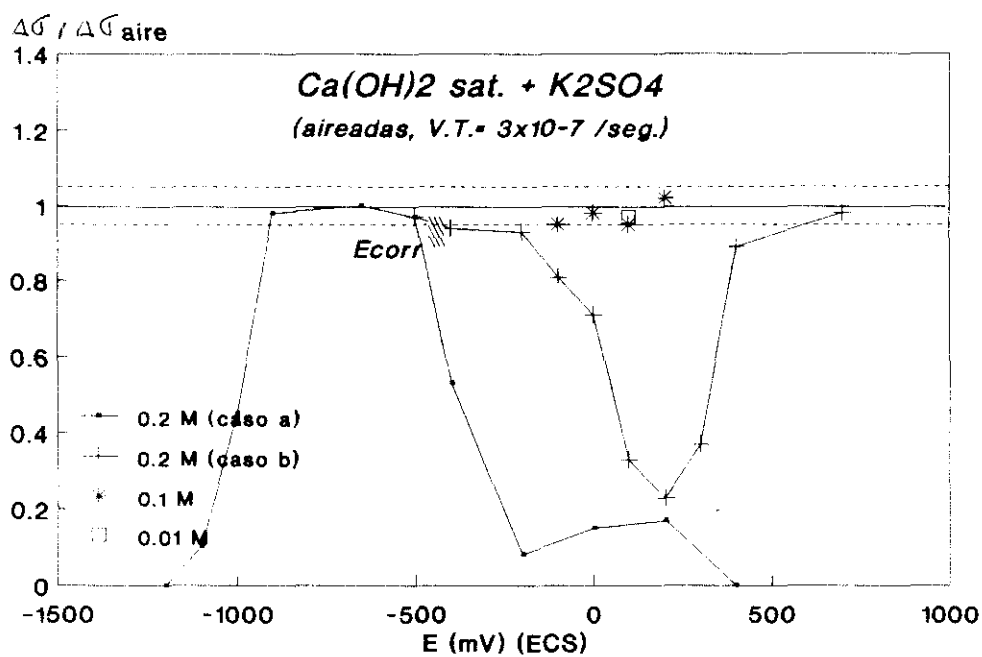


Figura 103.- Registro de la  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$  en función del potencial.

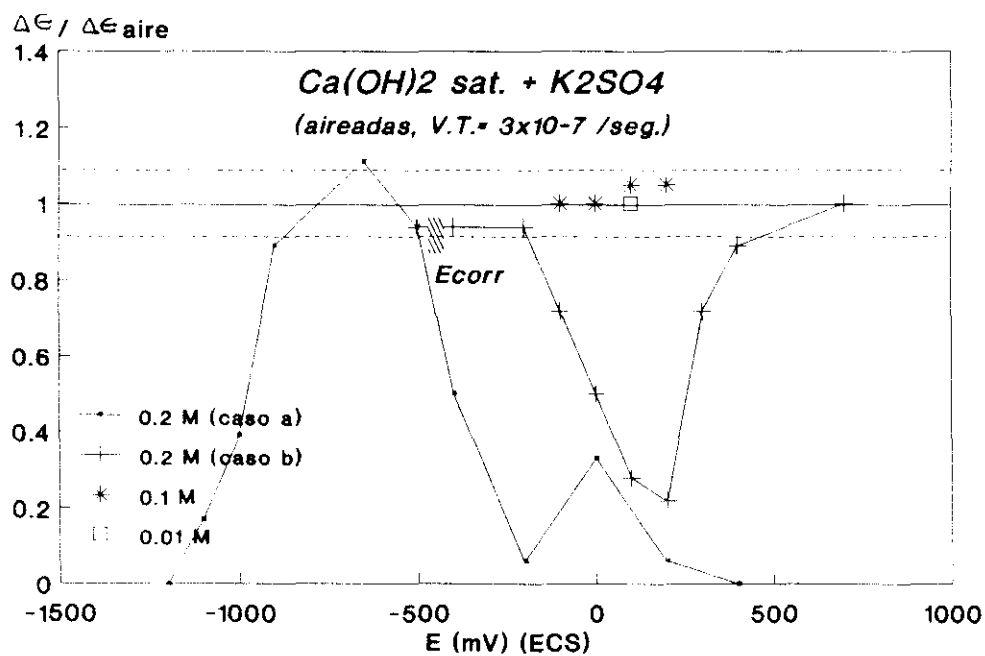


Figura 104.- Registro de la  $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$  en función del potencial.

De las figuras 98 a 104 se observa cómo por lo general los parámetros mecánicos obtenidos son menores para el caso a respecto al b, ya que cuando se inicia la corrosión en resquicio, el ataque progresa más rápido y con mayor intensidad en el caso a (figura 99), debido a que se propicia la corrosión en resquicio en un área de menor sección.

En el rango de potenciales ensayados de la zona 2, tanto para el caso a como para el b, los valores obtenidos de los parámetros mecánicos estudiados, se mantienen dentro del margen de los registrados en el ensayo al aire.

En el rango de potenciales comprendidos en la zona 4, el medio no parece ejercer influencia significativa sobre el comportamiento mecánico del acero estudiado (caso a).

Los resultados obtenidos para los ensayos realizados a concentraciones menores de  $K_2SO_4$  (0.1 y 0.01 M), se presentan también en las figuras 98 a 104. Donde se observa que no existen variaciones significativas de dichos parámetros mecánicos en relación con los obtenidos para el ensayo al aire.

No se observa a estas concentraciones (0.1 y 0.01 M) y a los potenciales aquí estudiados la aparición del fenómeno de la corrosión en resquicio sobre la interfase resina-acero, tal como ocurría a 0.2 M de  $K_2SO_4$ .

#### **B.- RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES REALIZADAS SOBRE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)**

La observación tanto del aspecto general como de la microestructura de las fracturas obtenidas, nos brindan mayor información sobre el proceso a través del cual tiene lugar la rotura del acero.

En las fotografías 54 a 72 se presenta el aspecto general de las superficies de fracturas obtenidas, en el rango de potenciales estudiados [-1200 hasta +700 mV (ECS)] de los aceros ensayados a una concentración de 0.2 M de  $K_2SO_4$ .

En dependencia de su aspecto general, dichas superficies de fractura pueden ser clasificadas en dos grupos:

- 1.- **Un primer grupo** donde se encuentran las fracturas obtenidas a los siguientes potenciales: -1200 (fotografía 54), -1100 (fotografía 55), -1000, -200, -100 (fotografía 56), 0 (fotografía 57), +100 (fotografía 58), +200 (fotografía 59) y +300 mV (ECS) (fotografía 60).

En las cuales se detecta una baja reducción en área. Además se observa la existencia de dos zonas diferentes, una de apariencia más plana que circunda la superficie exterior y se extiende hacia el interior (zona de labios de corte) y una segunda zona con grietas radiales más o menos destacables, según el potencial de trabajo, que se localiza en el centro de la fractura (zona radial).

Estas a su vez se pueden subdividir en dos grupos:

- a) **Un primer grupo**, a potenciales muy negativos [desde -1200 hasta -1000 mV (ECS)], que se encuentra en la región catódica, por debajo de la línea de desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix. Donde se aprecia una disminución de la zona de apariencia plana (labios de corte), a medida que el potencial se desplaza a valores más negativos.

Una observación detallada de la superficie de fractura se representa en las fotografías 61 y 62, donde se observan regiones casi planas, escalonadas con forma de hoja palminervada. Se encuentra un mayor porcentaje de la superficie de fractura ocupada por regiones de este tipo en el acero ensayado a -1200 mV (fotografía 61). En la fotografía 62, se presenta un detalle ampliado de una región en forma de hoja plaminervada del acero ensayado a -1100 mV, donde se puede observar el aspecto de huella dactilar de esta zona, posiblemente debido a un ataque selectivo posterior.

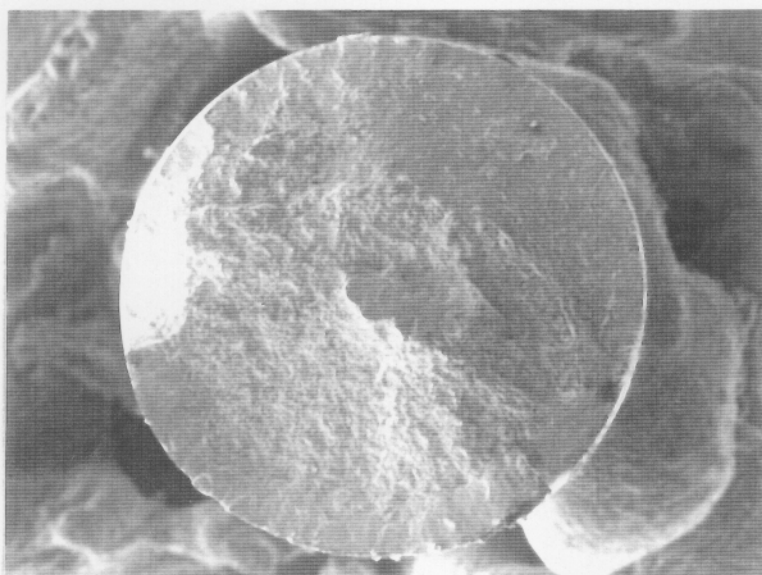
- b) **Y el otro grupo**, en la región anódica [desde -200 hasta +300 mV (ECS)], donde se observa la forma irregular del contorno de la superficie de fractura, debido al fuerte ataque localizado sufrido por el acero en estas condiciones.

La identificación del tipo de fractura obtenida, se vió dificultada en algunos de los aceros estudiados, debido al fuerte ataque que se propiciaba en este rango de potenciales y además a que estuvieron un tiempo no determinado posterior a la rotura, expuestos al medio agresivo. Lo cual traía como consecuencia la eliminación de los detalles finos de la fractura a la vez que los productos de corrosión enmascaraban las facetas características de las mismas. A pesar de repetir varias veces los ensayos no se logró evitar este fenómeno.

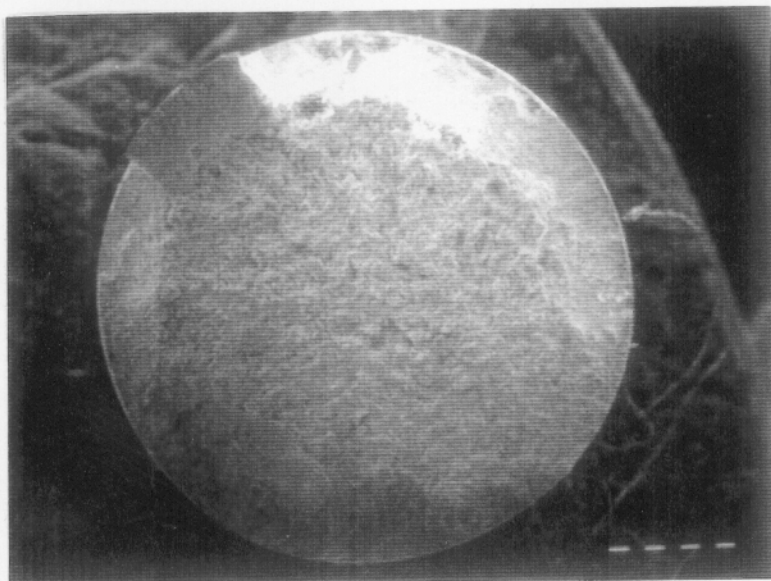
Aun así, se lograron identificar algunos detalles característicos que tuvieron lugar en las diferentes condiciones de ensayo.

Al observar con detalle estas fracturas, se aprecian las zonas ya descritas en otra ocasión con forma de hoja palminervada cercanas a la región de grietas radiales, las cuales se representan en las fotografías 63 y 64 (0 mV) , 65 y 66 (-100 mV)

Cuando el ataque fue aún más intenso, la huella de la fractura prácticamente había desaparecido, como se aprecia en la fotografía 67 (+300 mV). Siempre se produce un ataque selectivo de una parte del material respecto de otras, dando el aspecto final de huella dactilar.



**Fotografía 54.-**  
Aspecto general de la  
fractura. (X 33)  
E = - 1200 mV (ECS)  
Ca(OH)<sub>2</sub>sat.+ 0.2M SO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
( aireada )

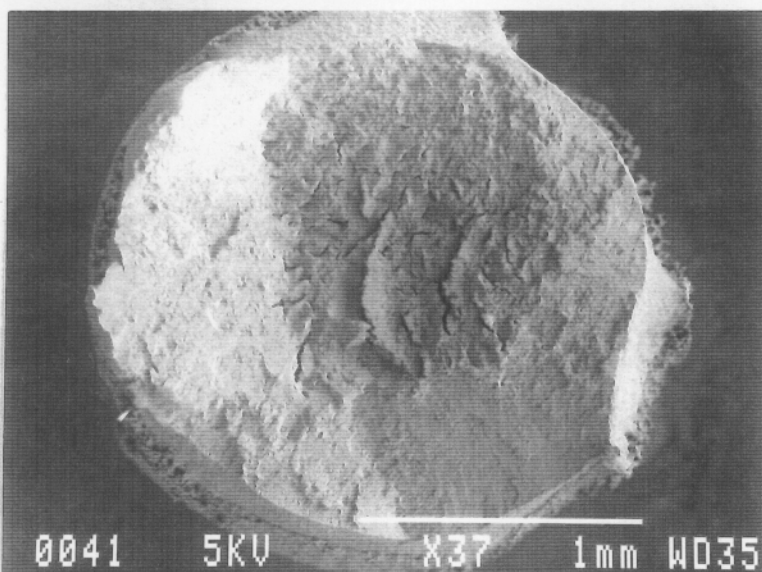


**Fotografía 55.-**  
Aspecto general de la  
fractura. (X 30)  
E = - 1100 mV (ECS)  
Ca(OH)<sub>2</sub>sat.+ 0.2M SO<sub>4</sub><sup>=</sup>  
( aireada )

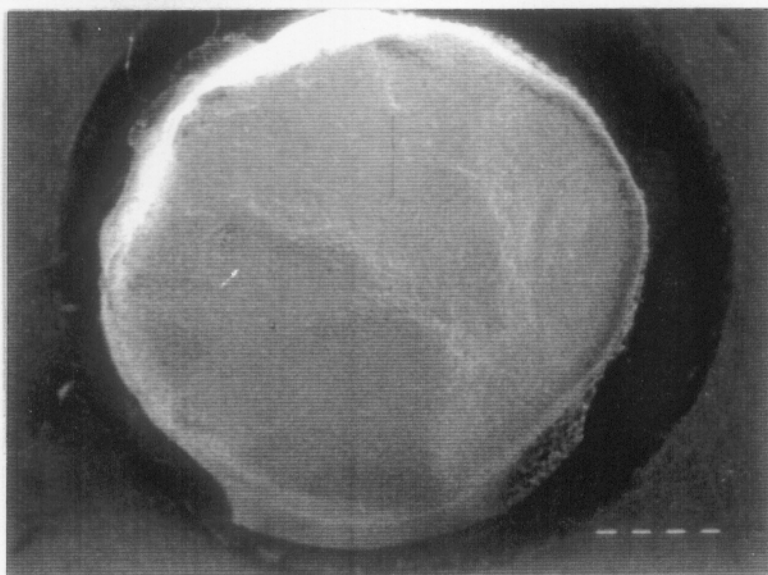




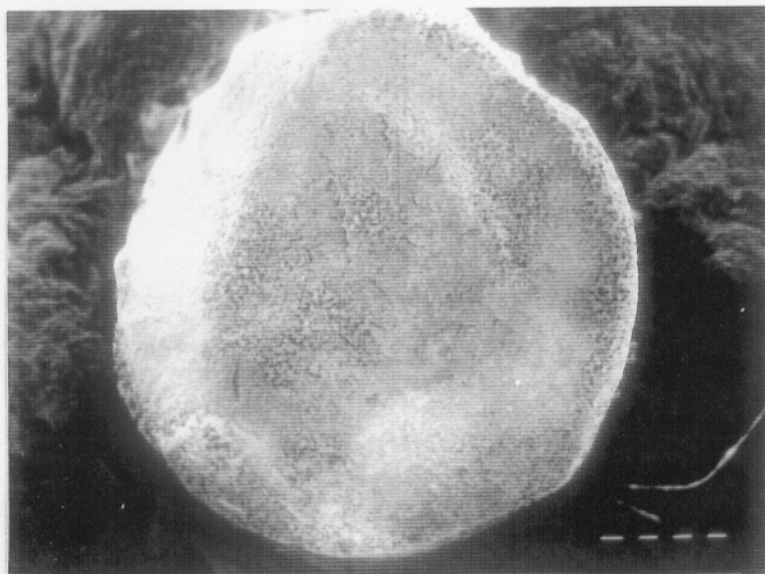
**Fotografía 56.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 32)  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



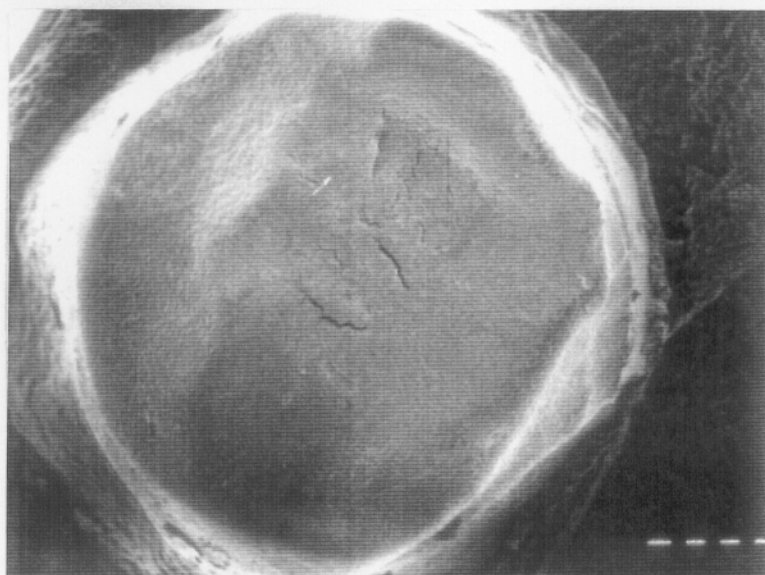
**Fotografía 57.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 37)  
 $E = 0 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



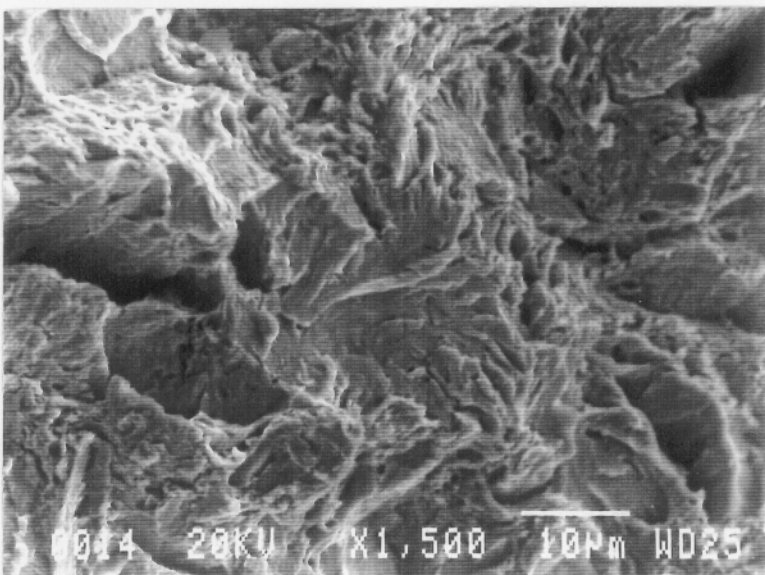
**Fotografía 58.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 30)  
 $E = 100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 59.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 35)  
 E = 200 mV (ECS)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



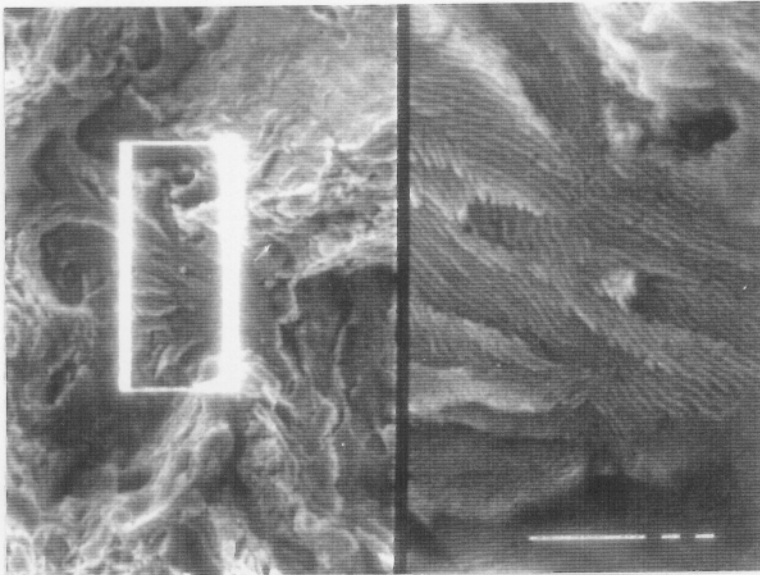
**Fotografía 60.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 36)  
 E = 300 mV (ECS)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



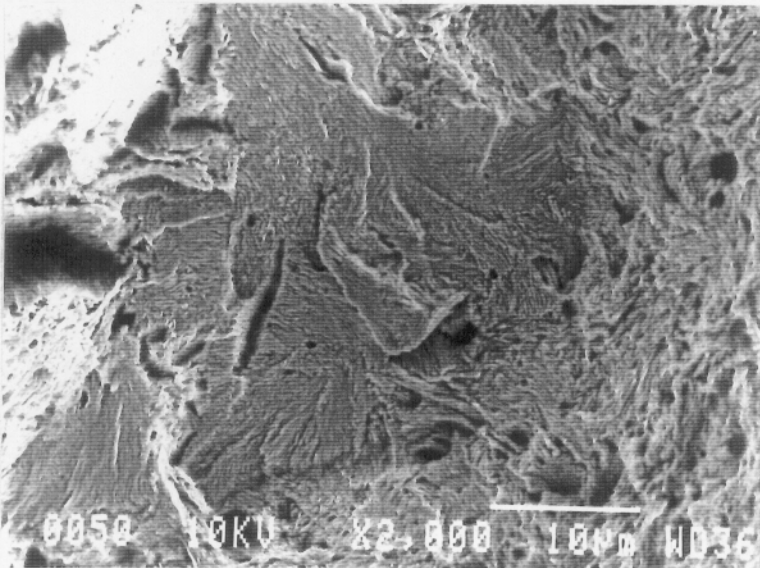
**Fotografía 61.-**  
 Aspecto frágil de la  
 fractura. (X 1500)  
 E = - 1200 mV (ECS)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )

0014 20KV X1,500 10µm WD25

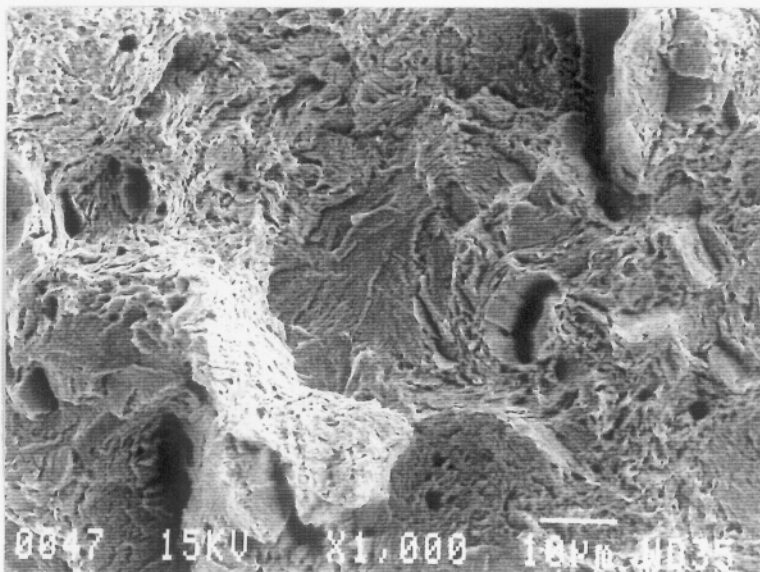




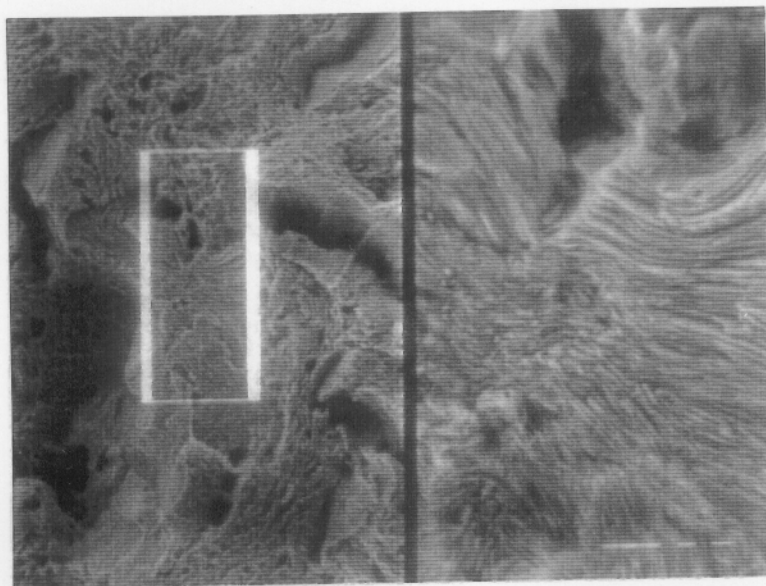
**Fotografía 62.-**  
 Aspecto frágil con  
 ataque selectivo, en  
 forma de huella  
 dactilar.  $E = -1100\text{mV (ECS)}$   
 (X 2000 y 10000)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



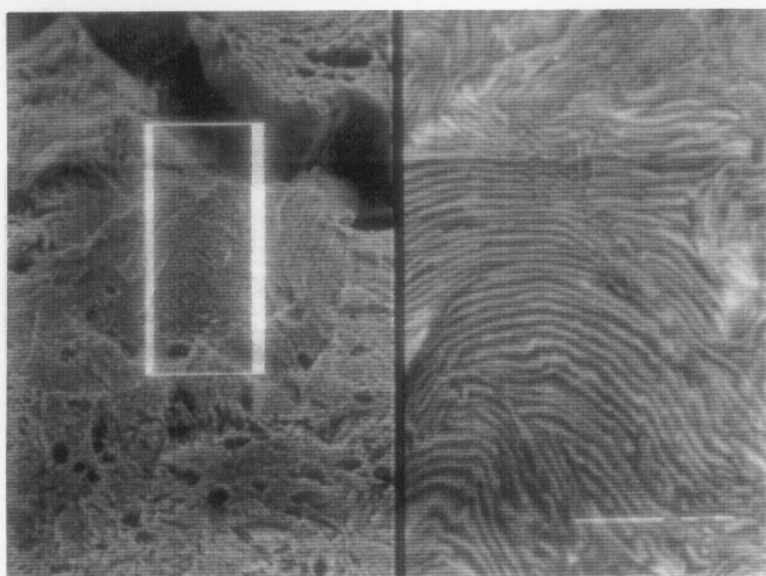
**Fotografía 63.-**  
 Aspecto frágil con  
 ataque. (X 2000)  
 $E = 0\text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



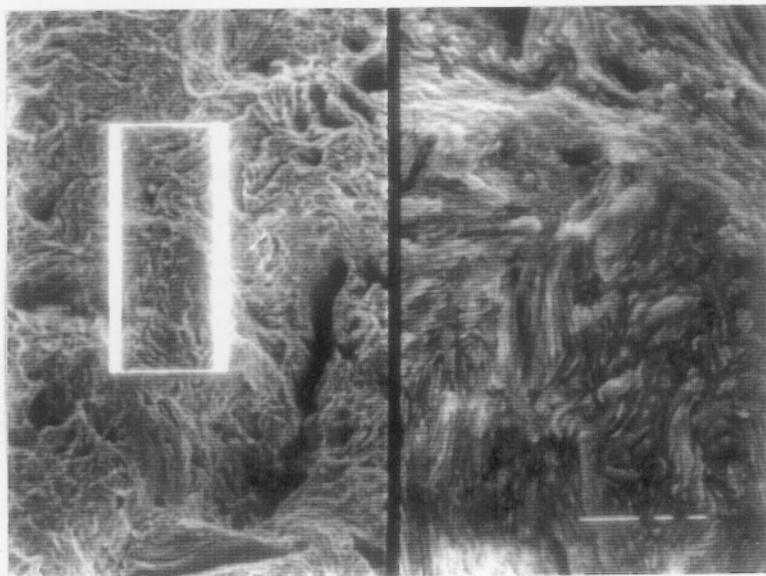
**Fotografía 64.-**  
 Aspecto frágil con  
 ataque. (X 1000)  
 $E = 0\text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 65.-**  
 Aspecto frágil con  
 ataque. (1000 y 5000)  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 66.-**  
 Aspecto frágil con  
 ataque. (1500 y 7500)  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 67.-**  
 Aspecto frágil con  
 fuerte ataque. (1000 y  
 5000)  $E = 300 \text{ mV}$   
 (ECS)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )

- 2.- **Otro segundo grupo**, donde se encuentran las fracturas obtenidas a los siguientes potenciales: -900 (fotografía 68),  $E_{corr}$ , -450 (fotografía 69), -400, +400 y +700 mV (ECS) (fotografía 70). Donde se aprecia una reducción en área significativa y la existencia de tres zonas diferentes entre sí, sobre la superficie de fractura, tal como se describe en la figura 89, similar a la obtenida en el ensayo al aire.

Una observación detallada de la superficie de fractura, para los aceros pertenecientes a este grupo, mostró facetas características de una fractura dúctil, similares a las obtenidas en el ensayo al aire (patrón).

Es importante señalar aquí la existencia de regiones aisladas y pequeñas de aspecto similar al descrito en otros potenciales y nunca encontrado en el aire, que se encuentran próximas a los labios de las grietas radiales, tal como se aprecia en las fotografías 71 (-450 mV) y 72 (700 mV). En algunas ocasiones, la superficie de fractura ha sido también atacada, probablemente posterior a la fractura del acero.

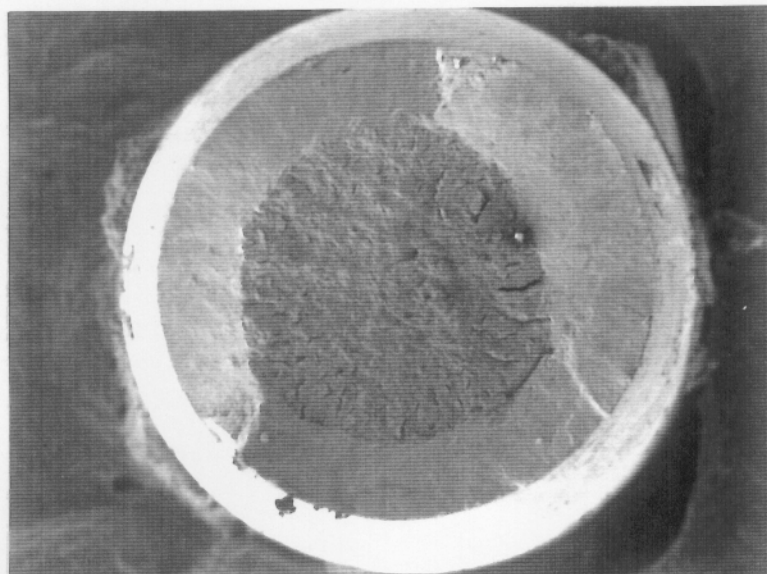
Es de destacar, para el acero ensayado a -900 mV, donde a pesar de la pérdida de ductilidad obtenida de los parámetros mecánicos registrados, la superficie de fractura presenta un aspecto general similar a las obtenidas en éste segundo grupo (fotografía 68). Lo cual es lógico, teniendo en cuenta que éste potencial se encuentra en la frontera de la región de potenciales donde ocurre el desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix.

Todo esto concuerda con los resultados de los parámetros mecánicos, donde se obtenía que el material aumentaba su fragilidad desde -900 mV hacia potenciales más negativos.

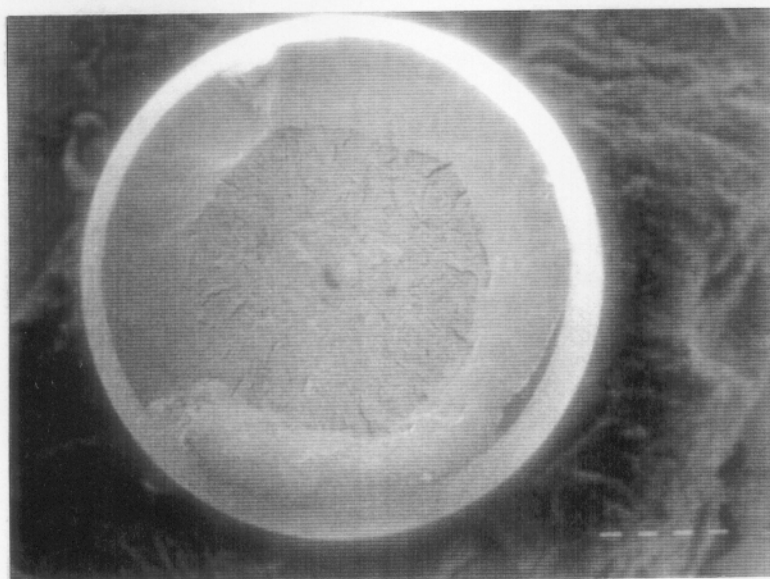
Los resultados de las observaciones de las superficies de fractura, tanto en su aspecto general como en las observaciones detalladas obtenidas para los aceros ensayados a 0.1 y 0.01 M de  $K_2SO_4$ , son similares a las obtenidas para el ensayo realizado al aire (patrón).

Las observaciones de las superficies laterales de los aceros ensayados en este medio y en las condiciones estudiadas, no aportaron nada significativo, que pudiera esclarecer los procesos que intervenían en la fractura del acero. Tanto para los aceros que sufrieron un fuerte ataque localizado, como para los que no fueron atacados, en dependencia del potencial de ensayo.

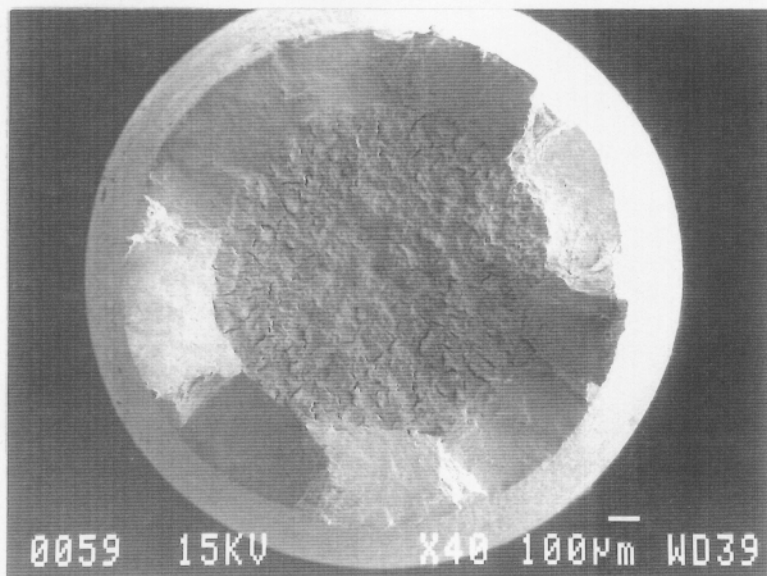




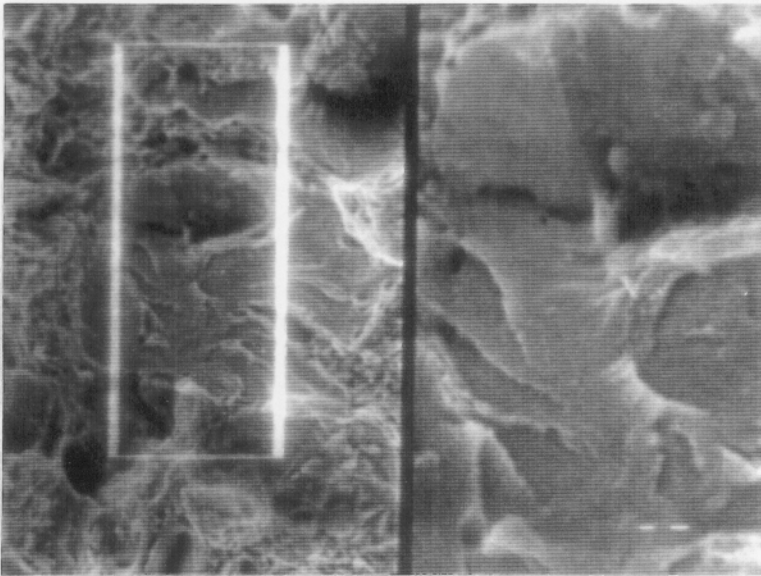
**Fotografía 68.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 40)  
 $E = -900 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



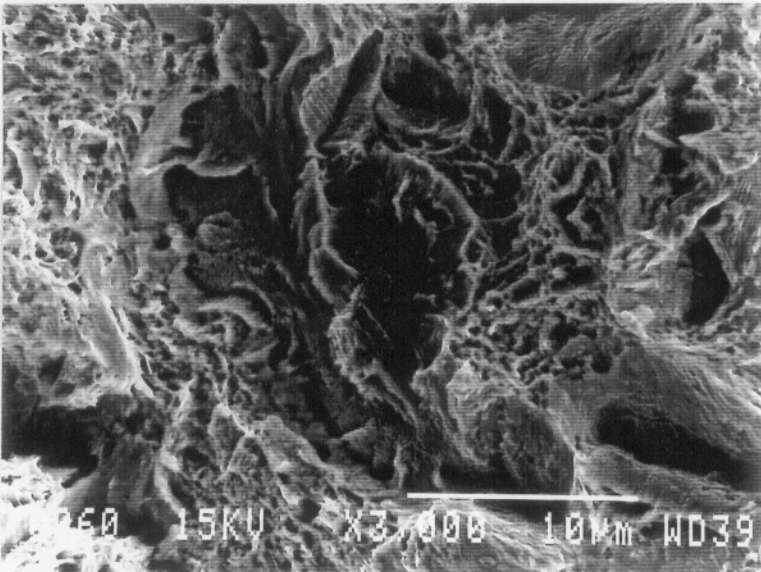
**Fotografía 69.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 33)  
 $E = -450 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 70.-**  
 Aspecto general de la  
 fractura. (X 40)  
 $E = 700 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 ( aireada )



**Fotografía 71.-**  
 Aspecto frágil próximo  
 grietas radiales.  
 $E = -450 \text{ mV (ECS)}$   
 (2000 y 6000)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 (aireada)



**Fotografía 72.-**  
 Aspecto frágil próximo  
 grietas radiales.  
 $E = 700 \text{ mV (ECS)}$   
 (X 3000)  
 $\text{Ca(OH)}_2\text{sat.} + 0.2\text{M SO}_4^{=}$   
 (aireada)

### C. RESULTADOS DE LA OBSERVACION DE LOS PERFILES DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA OPTICA

En las fotografías 73 a 77 se presentan los perfiles de las superficies de fractura obtenidos para los ensayos realizados en una disolución de 0.2 M de  $K_2SO_4$ .

Donde se han seleccionado los más representativos, cuyos potenciales de trabajo estan situados dentro de cada una de las zonas definidas anteriormente. El aspecto general de los perfiles obtenidos, se contrasta con el obtenido para el ensayo al aire (fotografía 73).

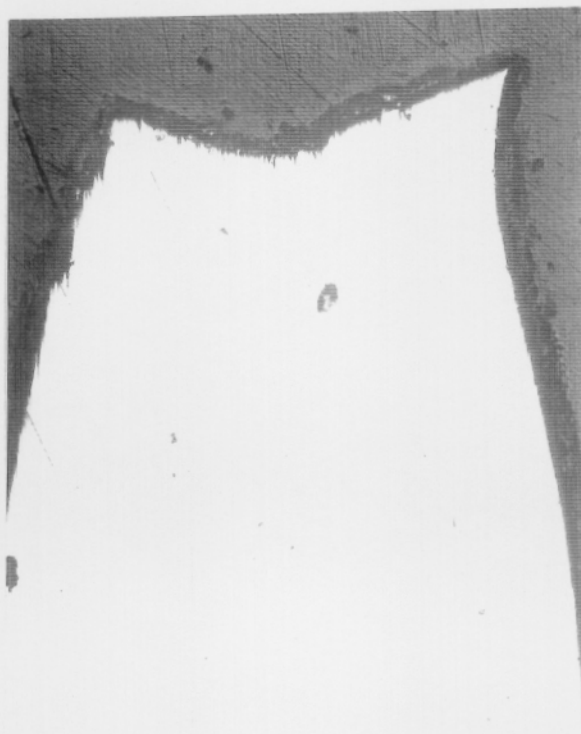
En los aceros ensayados a potenciales situados en el rango de la primera zona ( -1200 hasta -900 mV ), se observa un perfil irregular de la superficie de fractura y además una disminución de la estricción a medida que el potencial se desplaza hacia valores más negativos, el caso extremo se presenta en la fotografía 74, que se obtiene a -1200 mV, en la región de potenciales donde el desprendimiento de hidrógeno es más intenso.

En la fotografía 75 se presenta el perfil de la superficie de fractura a -450 mV, perteneciente a la segunda zona ( -650 hasta -400 mV ) en la que se puede apreciar la forma de cono y la reducción en área del acero, siendo similar al obtenido para el ensayo al aire (patrón).

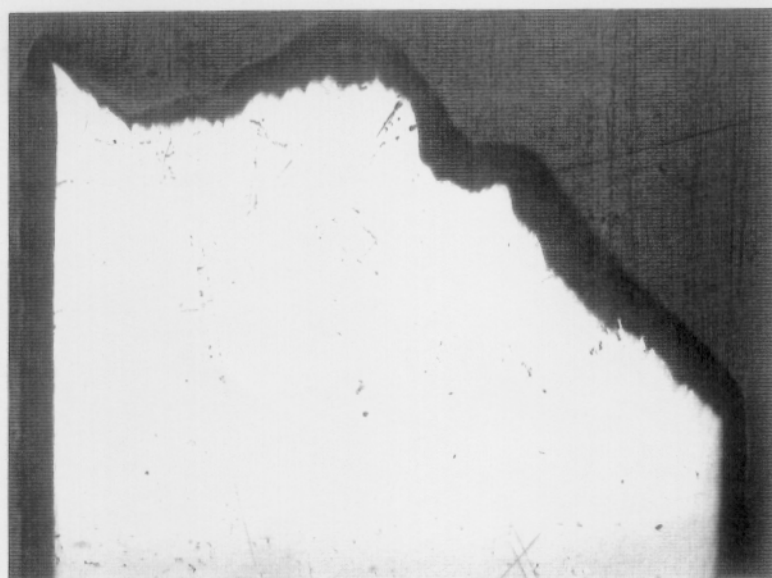
El aspecto del perfil correspondiente a los aceros ensayados en la tercera zona ( -200 hasta +300 mV ), donde ocurre un fuerte ataque localizado, es como el que se presenta en la fotografía 76 ( 0 mV ), en contraste con lo obtenido en el ensayo al aire, se observa un perfil irregular de la superficie de fractura , una reducción de área debida al ataque lateral del acero y a la deformación del mismo.

La fotografía 77 corresponde a un acero, situado en la cuarta zona (  $E > +400$  mV ), el cual presenta un aspecto similar al obtenido en el ensayo al aire (fotografía 72).

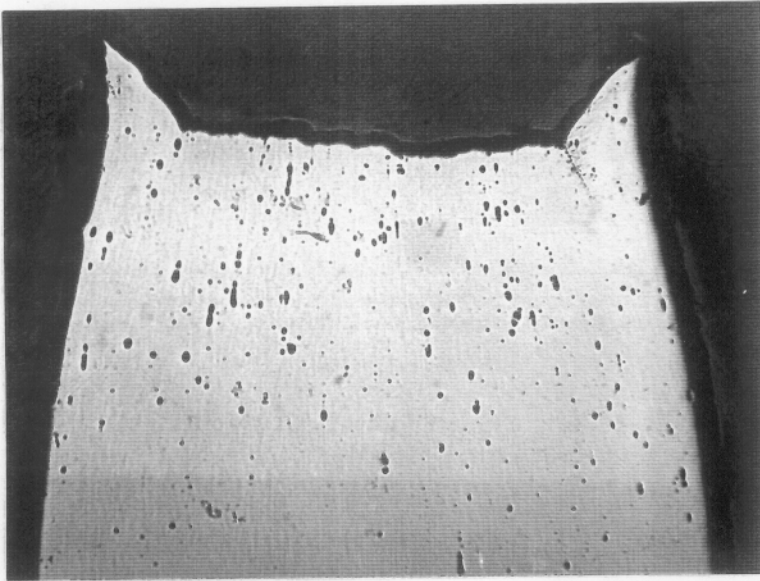




Fotografía 73.-  
Sección longitudinal  
de la superficie de  
fractura.  
Ensayo al aire.  
X 50



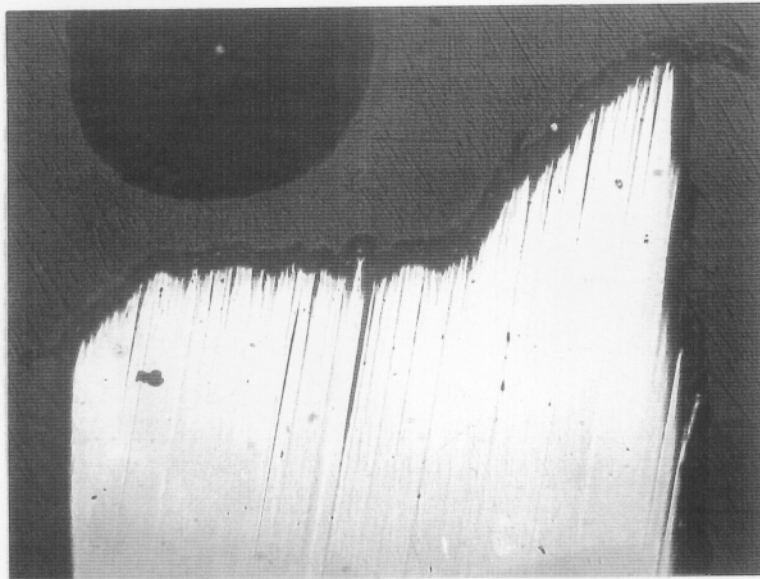
Fotografía 74.-  
Sección longitudinal  
de la superficie de  
fractura.  
E = - 1200 mV (ECS)  
X 50



**Fotografía 75.-**  
Sección longitudinal  
de la superficie de  
fractura.

$E = -450 \text{ mV (ECS)}$

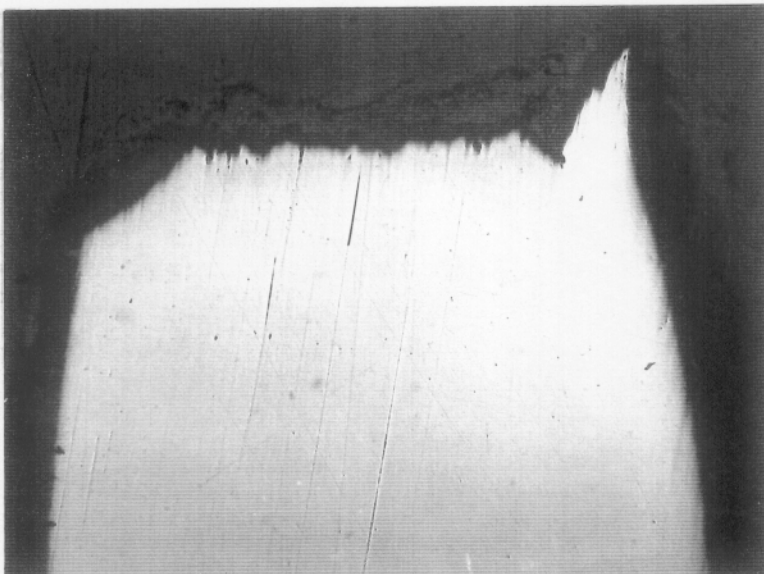
X 50



**Fotografía 76.-**  
Sección longitudinal  
de la superficie de  
fractura.

$E = 0 \text{ mV (ECS)}$

X 50



**Fotografía 77.-**  
Sección longitudinal  
de la superfifice de  
fractura.

$E = 400 \text{ mV (ECS)}$

X 50

#### IV.4.3.1.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN AUSENCIA DE OXIGENO

Los resultados obtenidos a una concentración de 0.2 M de  $K_2SO_4$ , se representan en las figuras 105 a 111. El rango de potenciales seleccionado en condiciones desaireadas, fue el rango donde en condiciones aireadas el acero sufría un fuerte ataque localizado. Ya que las regiones de potenciales donde podría encontrarse un proceso de fragilización, fueron las mismas para condiciones aireadas ó desaireadas.

##### A. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A TRACCION LENTA

Los resultados obtenidos se agruparon dependiendo si la desaireación fue homogénea ó no homogénea.

1. Cuando se trabaja en condiciones de **desaireación y convección homogénea**, se observa que en el rango de potenciales, desde -300 hasta +300 mV (ECS), no se aprecian variaciones significativas de los parámetros mecánicos registrados respecto a los obtenidos para el ensayo realizado al aire (Patrón).
2. En condiciones **desaireada y convección no homogénea**, o sea, cuando no se lograba eliminar completamente el oxígeno de los alrededores del acero. El rango de potenciales estudiados en éste caso fue de : -100, 0 y +100 mV (ECS).

Donde se apreció que la rotura del acero ocurría en la interfase (resina-acero) atacada y los valores de los parámetros mecánicos obtenidos fueron significativamente diferentes ( inferiores ) a los obtenidos para el ensayo al aire (patrón). Lo cual se puede apreciar en las figuras 105 a 111, donde se representan los gráficos de los diferentes parámetros mecánicos registrados en función del potencial.

Parece ser que el contenido de oxígeno y la agitación del medio influye considerablemente, sobre las propiedades mecánicas del acero ensayado.

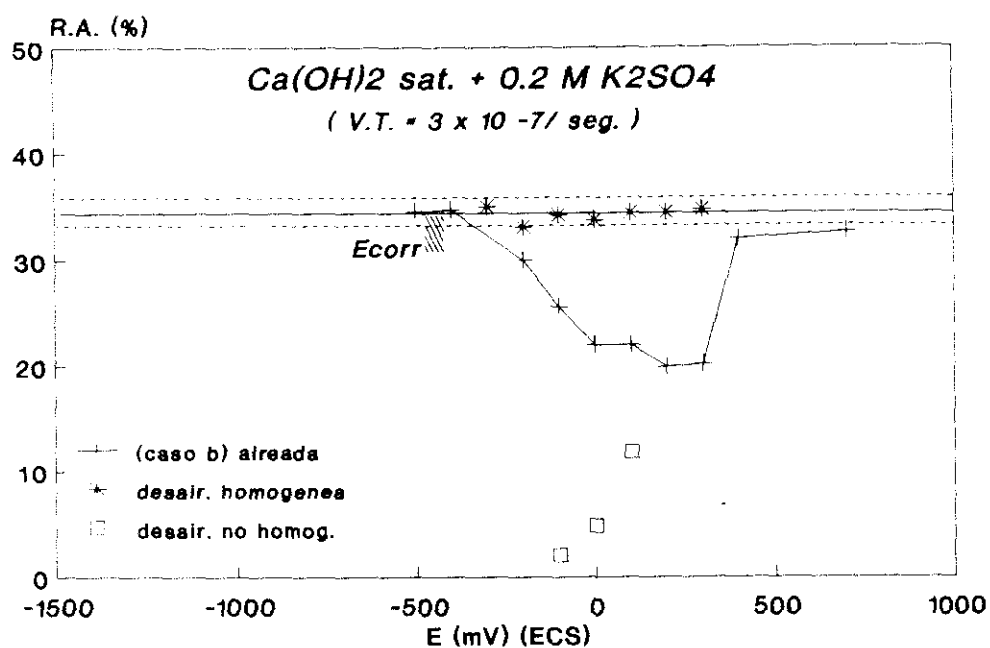


Figura 105.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

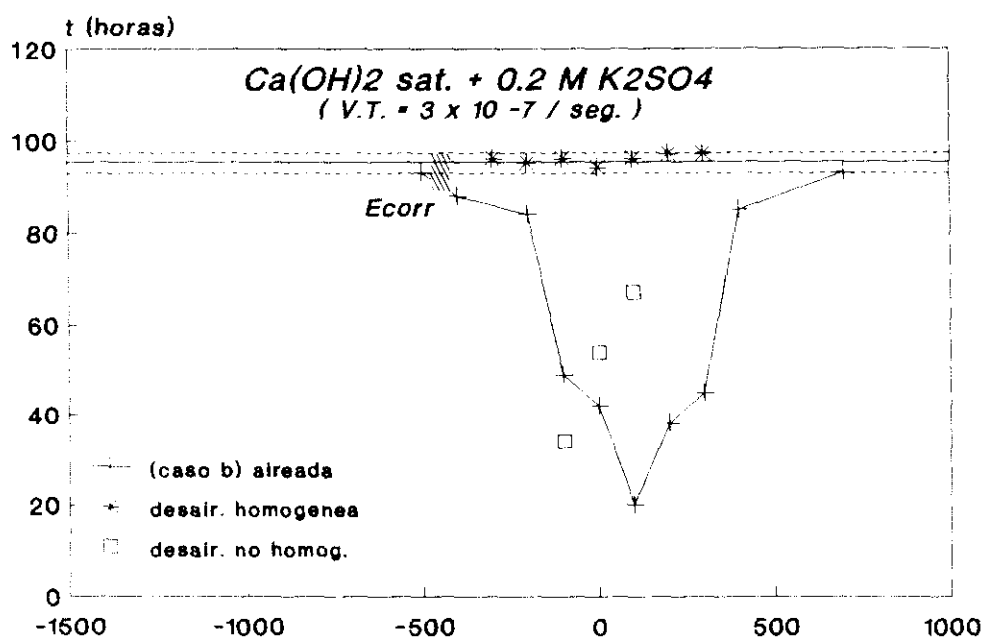


Figura 106.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

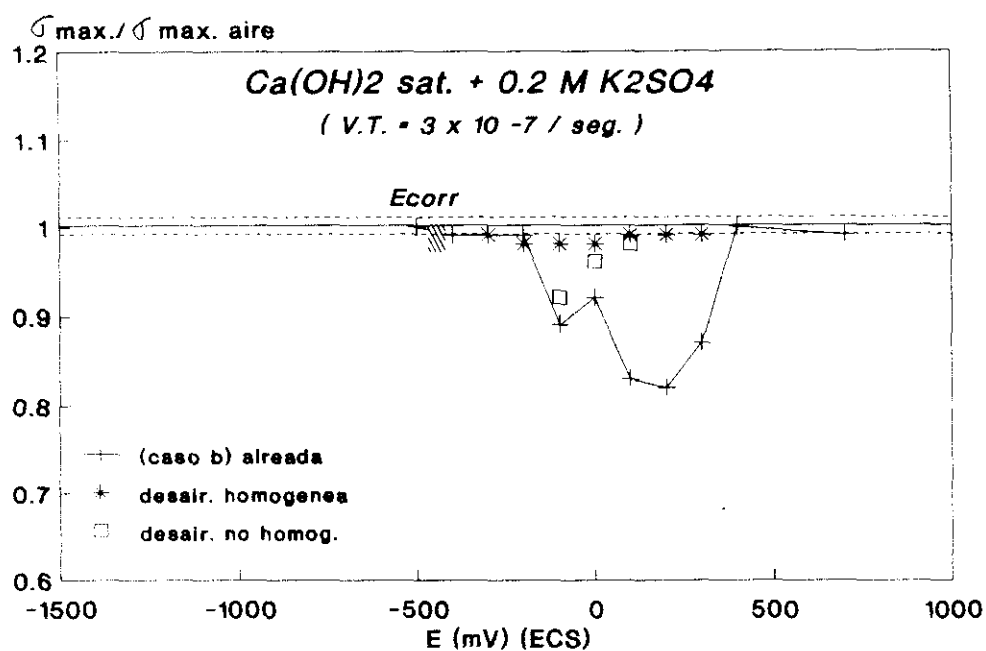


Figura 107.- Registro de la  $\sigma_{\text{max.}} / \sigma_{\text{max. aire}}$  en función del potencial.

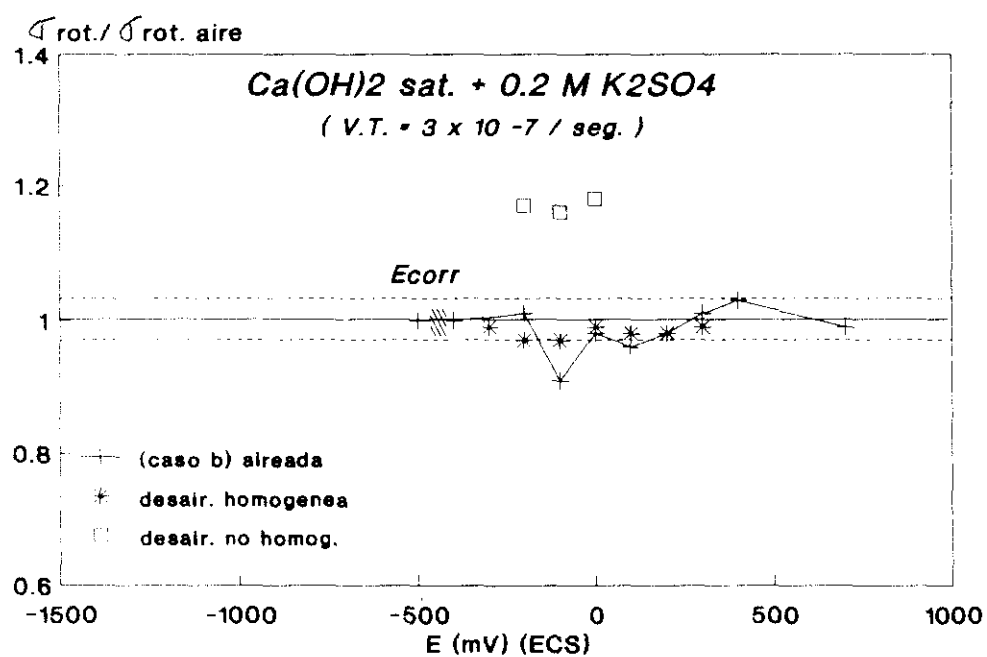


Figura 108.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$  en función del potencial.

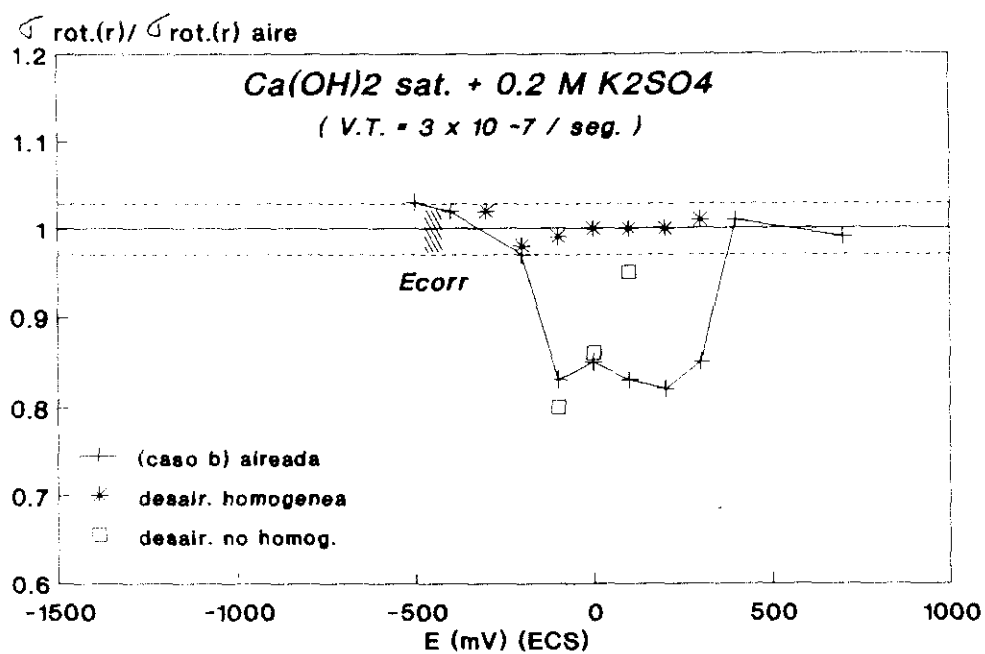


Figura 109.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.}(r)} / \sigma_{\text{rot.}(r) \text{ aire}}$  en función del potencial.

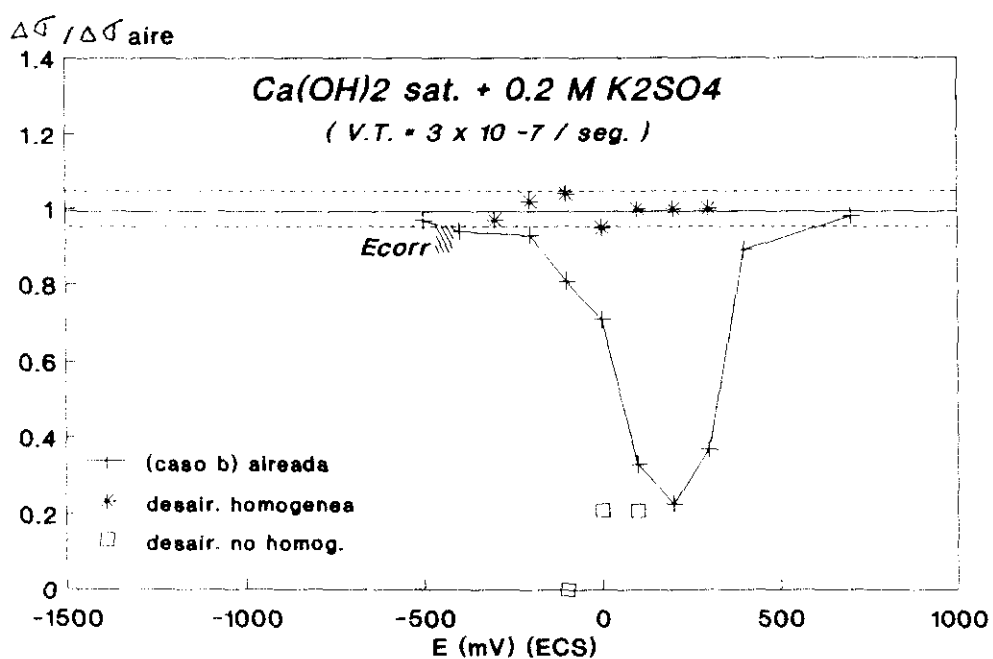


Figura 110.- Registro de la  $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$  en función del potencial.

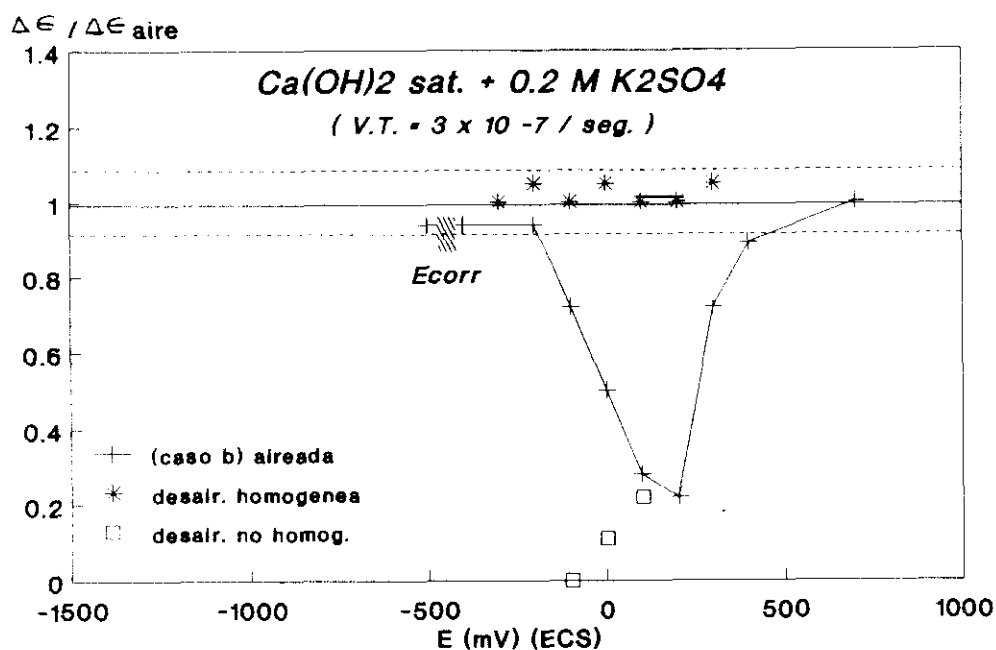


Figura 111.- Registro de la  $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{\text{aire}}$  en función del potencial.

**B. RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES REALIZADAS SOBRE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)**

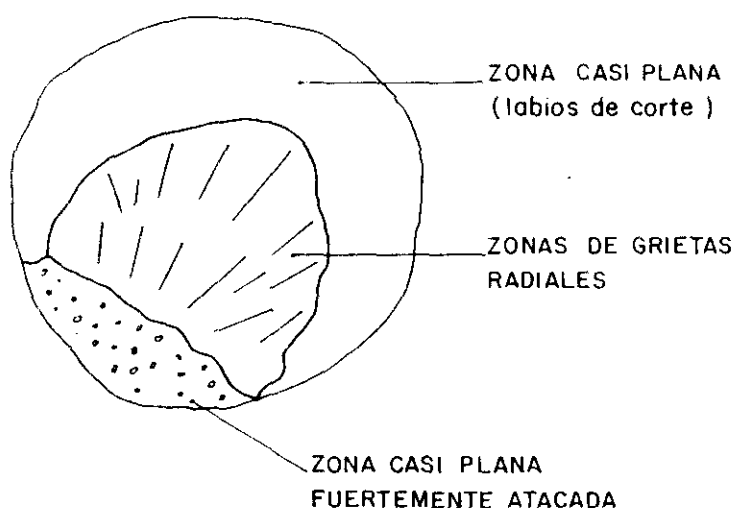
1. Cuando se trabaja en condiciones de **desaireación y convección homogénea**, se aprecia que el aspecto general de la superficies de fractura obtenidas, presentan tres zonas diferentes entre sí, tal como se describió en la figura 89, siendo a su vez similares a los resultados obtenidos cuando el acero se ensayó al aire (patrón).

Una observación detallada revela que los aspectos típicos de la fractura que tuvo lugar, son similares a los encontrados para el acero ensayado al aire. Siendo el mecanismo de la fractura el dúctil.

2. Para el caso de la **desaireación y convección no homogénea**, el aspecto general de la superficie de fractura se muestra en la fotografía 78, que corresponde con el acero ensayado a -100 mV (ECS).

Se aprecia, que además del fuerte ataque localizado lateral ( lugar de inicio de la corrosión en resquicio ), se observa la existencia de tres regiones diferentes, según se muestra en la figura 112.

- Una de apariencia casi plana (zona de labios de corte).
- Otra de grietas radiales (zona radial), las cuales se encuentran convergiendo hacia el lugar del inicio del ataque.
- Y una tercera de apariencia plana, en la cual se observa un fuerte ataque de corrosión, (situada en la zona de labios de corte).



**Figura 112.-** Esquema de la superficie de fractura atacada.

Una observación detallada de la superficie de fractura, se presenta en las fotografías 79 a 81. Apreciándose en toda la zona de grietas radiales, regiones casi plana escalonadas en forma de hoja palminervada, similares a las obtenidas cuando el acero se ensayaba a potenciales muy catódicos.

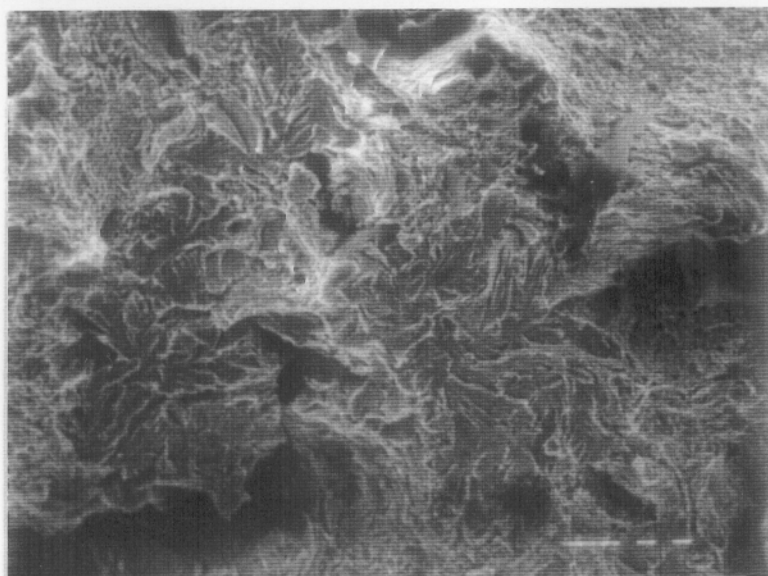
Las regiones con forma de hoja palminervada, se encuentran proximas y rodeadas de grietas radiales de diferentes tamaño, que a pocos aumentos se puede distinguir (fotografía 79).

Los resultados de las observaciones de las superficies de fractura concuerdan con los resultados mecánicos obtenidos en los ensayos a velocidad de tracción lenta, el material se fragiliza en condiciones de desaireación no homogénea y en condiciones de desaireación homogénea los resultados son similares a los obtenidos en el ensayo al aire.

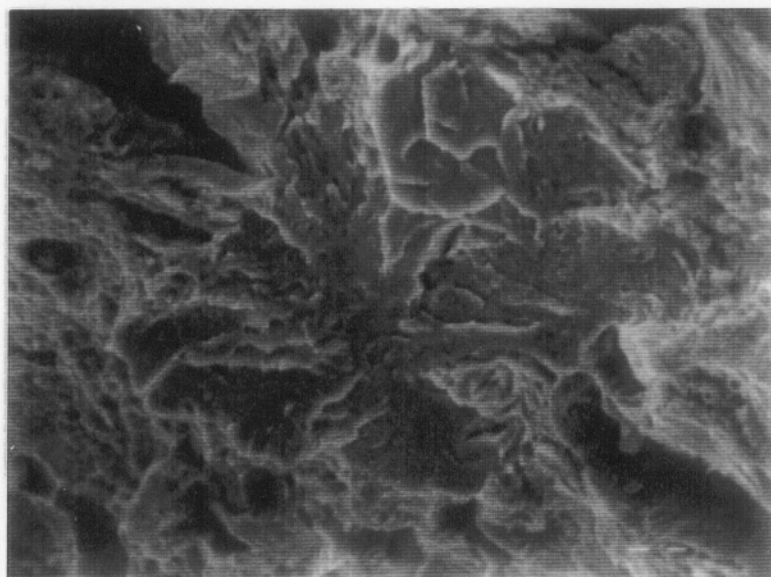




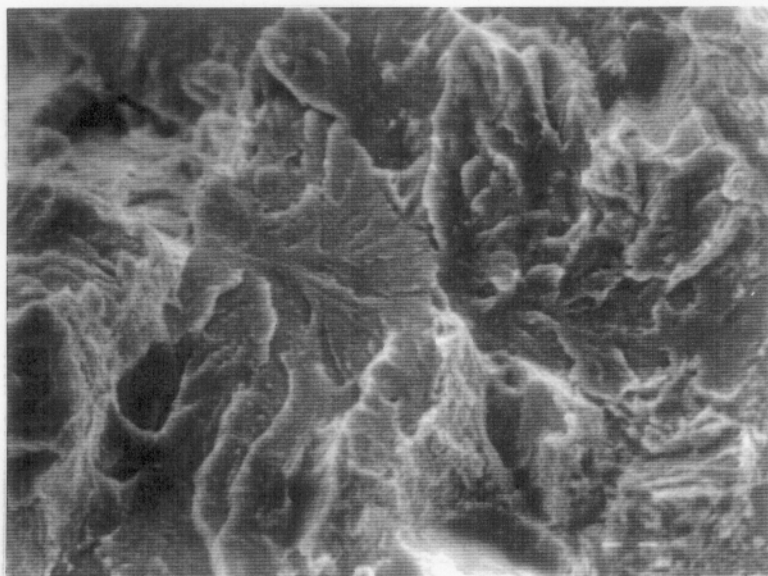
**Fotografía 78.-**  
 Aspecto general de la  
 superficie fractura.  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$   
 (desair. y convección  
 no homogénea) (X 25)



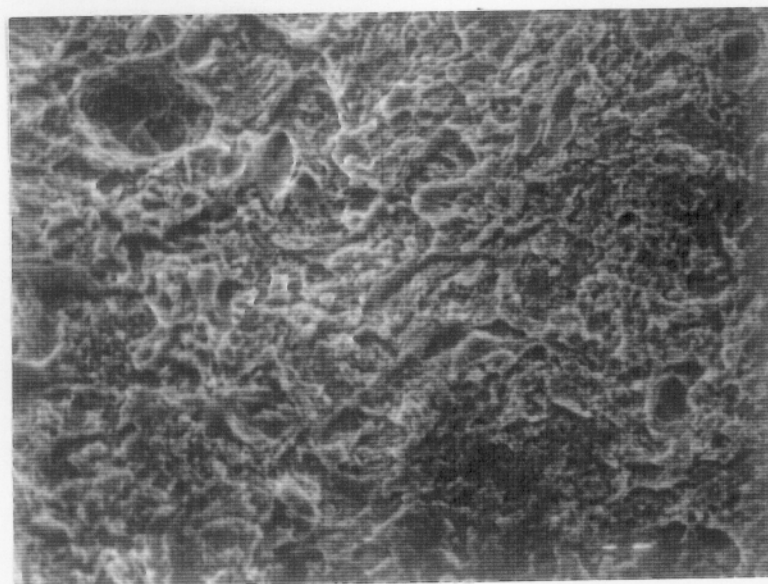
**Fotografía 79.-**  
 Aspecto frágil en la  
 zona radial.  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$   
 (desair. y convección  
 no homogénea) (X 1000)



**Fotografía 80.-**  
 Aspecto frágil en la  
 zona radial.  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$   
 (desair. y convección  
 no homogénea) (X 3000)



**Fotografía 81.-**  
Región frágil próxima a  
grietas radiales.  
 $E = -100 \text{ mV (ECS)}$   
 $\text{Ca(OH)}_2 + 0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$   
(desair. y convección  
no homogénea) (X 3000)



**Fotografía 82.-**  
Hoyos esféricos en la  
zona de labios de  
corte.  $E = -100 \text{ mV}$   
(ECS)  $\text{Ca(OH)}_2 +$   
 $0.2\text{M K}_2\text{SO}_4$  (desair. y  
convección no  
homogénea) (X 2000)

#### IV.4.3.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT A VELOCIDAD DE TRACCION DE $3 \times 10^{-6} \text{seg}^{-1}$

Los ensayos fueron realizados en condiciones aireadas (presencia de oxígeno) y a una concentración de 0.2 M de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

##### A. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A TRACCION LENTA

En las figuras 113 a 119 se representan los resultados obtenidos de los parámetros mecánicos registrados, que caracterizan al material y están relacionados con la ductilidad del mismo. Los ensayos se realizaron en el rango de potenciales entre -1200 hasta +700 mV (ECS). Donde se destaca la presencia de dos zonas diferentes, las cuales son:

- 1) Una primera desde -1200 hasta -900 mV (ECS), la cual se encuentra en la región catódica, donde se aprecian variaciones significativas de los parámetros mecánicos obtenidos en los ensayos en el medio agresivo, respecto de los obtenidos en el ensayo al aire (patrón).
- 2) Y otra segunda desde potenciales cercanos a -900 hasta los +700 mV (ECS), donde los valores obtenidos para los diferentes parámetros registrados, se encuentran comprendidos dentro de los límites de los resultados obtenidos en el ensayo al aire (patrón), o ligeramente por debajo de éstos.

En la región catódica (-1200 hasta -900 mV) se observa como un desplazamiento del potencial hacia valores más negativos conlleva a un decrecimiento de los valores de los parámetros que dan una medida de la ductilidad del acero ( $\% \text{R.A.}$ ,  $\sigma_{\text{rot}(r)}/\sigma_{\text{rot}(r)\text{aire}}$ ,  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$ ,  $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$ ), lo cual es lógico ya que se intensifica el proceso de desprendimiento de hidrógeno (figuras 113 a 119).

La carga máxima soportada por el acero (figura 115), se mantiene por encima del límite inferior a los valores obtenidos en el ensayo al aire.

Los valores obtenidos para el tiempo de rotura (figura 114) son mucho menores que los obtenidos para los ensayos realizados a una V.T. =  $3 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$ , lo cual es lógico ya que la velocidad de deformación es mayor en un orden de magnitud.

No se aprecia en la superficie del acero indicios de ataque localizado, en contraste a lo observado a V.T. =  $3 \times 10^{-7} \text{seg}^{-1}$  en el rango de potenciales entre -200 hasta +300 mV (ECS). Todo esto es debido al menor tiempo de exposición del acero en el medio agresivo hasta la obtención de la rotura del mismo, el cual es insuficiente para propiciar el inicio del ataque localizado sobre la superficie del material ensayado, lo que concuerda con los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos.

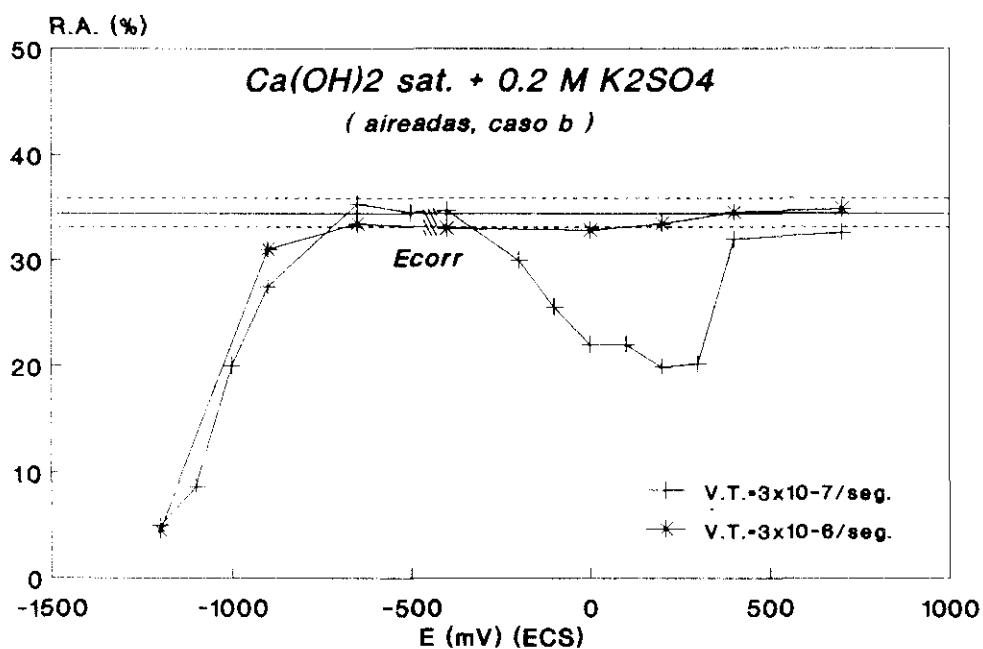


Figura 113.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

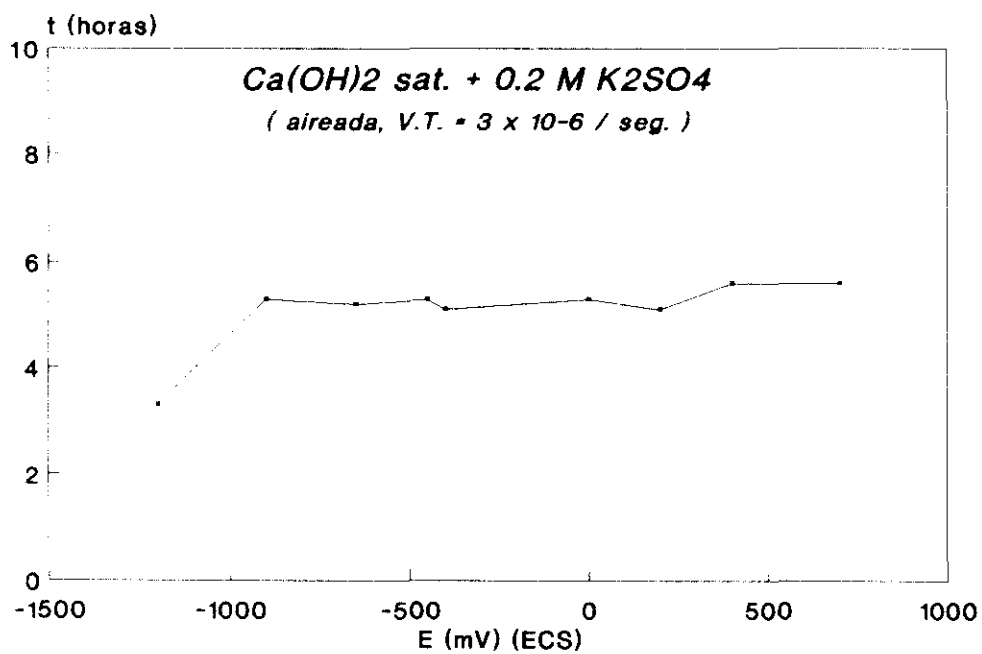


Figura 114.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

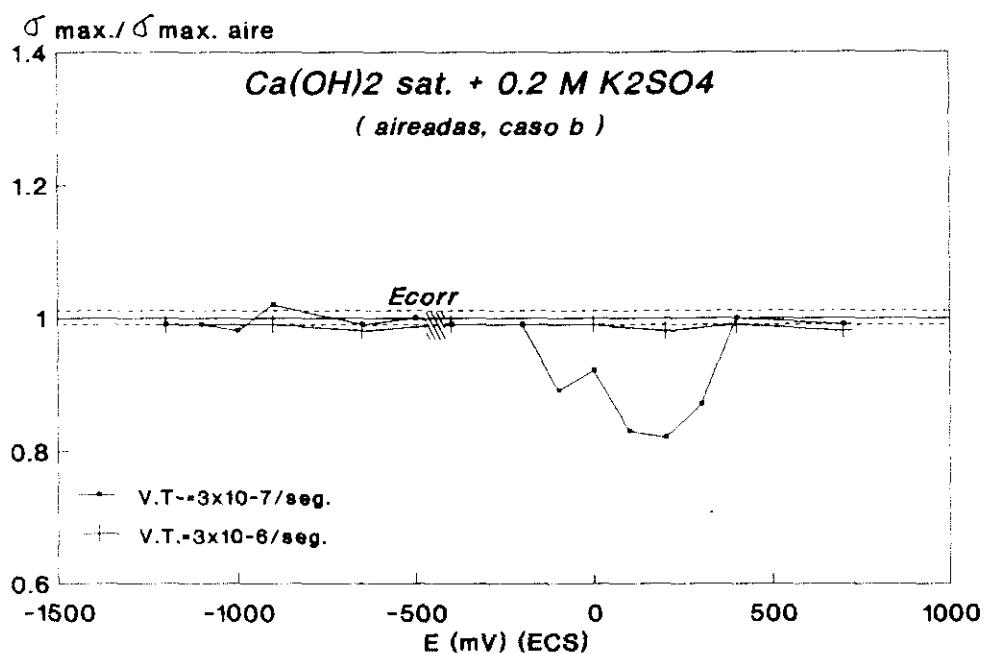


Figura 115.- Registro de la  $\sigma_{\max.} / \sigma_{\max. \text{aire}}$  en función del potencial.

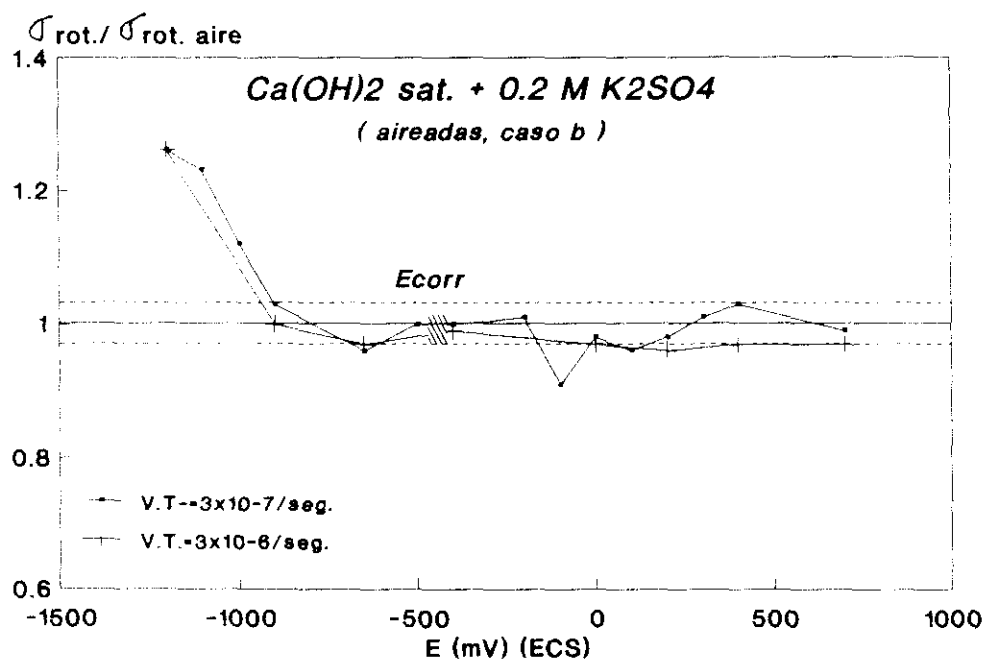


Figura 116.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$  en función del potencial.

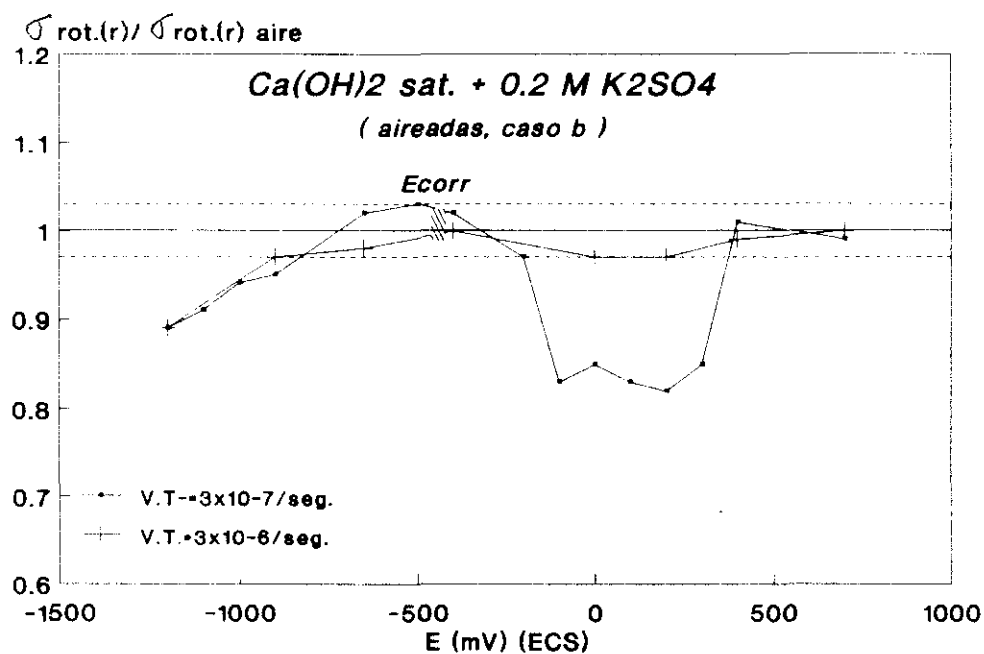


Figura 117.- Registro de la  $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r) aire}$  en función del potencial.

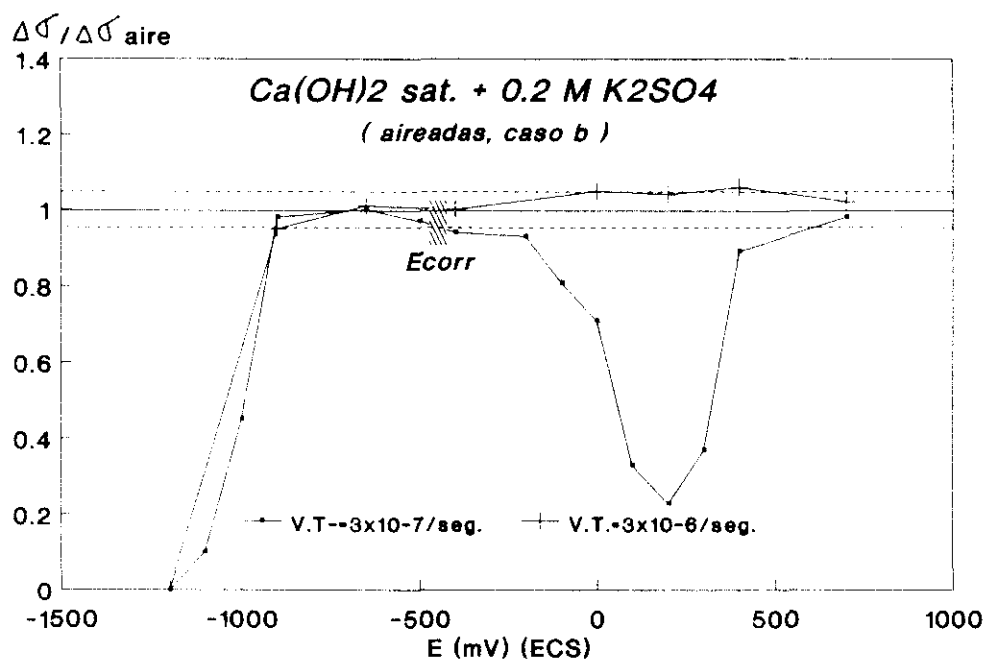


Figura 118.- Registro de la  $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{aire}$  en función del potencial.

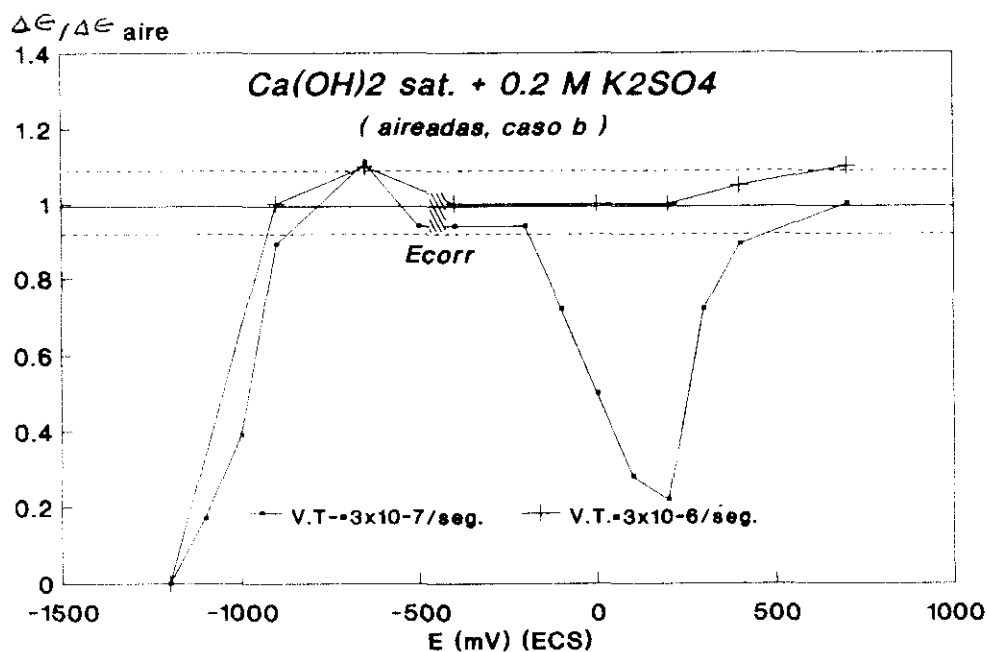


Figura 119.- Registro de la  $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{aire}$  en función del potencial.

#### B. RESULTADOS DE LAS OBSERVACIONES DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Según el aspecto de las superficies de fractura generales se pueden clasificar en dos grupos:

- 1) Un primer grupo, comprendido en el rango de potenciales desde -900 hasta +700 mV (ECS). Donde se aprecia una reducción en área importante, próxima a la obtenida en el ensayo al aire y la existencia de tres zonas diferentes, tal como se describió en la figura 89.

El aspecto general de la superficie de fractura para los aceros ensayados en este rango de potenciales, es similar al obtenido para el ensayo al aire (patrón), tal como se aprecia en la fotografía 82, para el acero ensayado a 0 mV (ECS).

Las observaciones detalladas realizadas sobre las superficies de fractura, muestran una gran similitud con las obtenidas en el ensayo al aire.

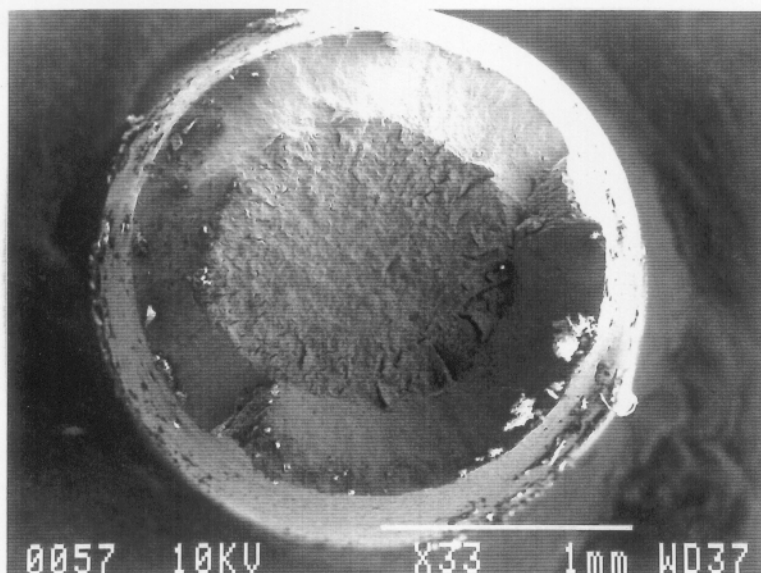


- b) Un segundo grupo, comprendido en el rango de potenciales entre -1100 hasta valores más negativos de -900 mV (ECS). El cual se encuentra en la región catódica y por debajo de la línea de desprendimiento de hidrógeno, según el diagrama de Pourbaix.

El aspecto general de la superficie de fractura y la observación detallada de la misma, para los aceros ensayados en este rango de potenciales, son similares a las obtenidas en los ensayos realizados a estas mismas condiciones, pero con una velocidad de tracción lenta de  $3 \times 10^{-7}$  / seg.

Los resultados extraídos de las observaciones de las superficies de fractura del acero en este medio, corroboran los resultados de los parámetros mecánicos obtenidos mediante el ensayo de tracción. Donde no se observan indicios de fragilización del material en el rango de potenciales comprendidos entre potenciales más positivos de -900 hasta 700 mV (ECS).

Sin embargo, en el rango de potenciales comprendidos entre -1200 hasta -900 mV (ECS), sí que se aprecia una fragilización creciente a medida que nos desplazamos hacia potenciales más negativos, debido a la intensificación del fenómeno de desprendimiento de hidrógeno que ocurre en dicho rango de potenciales.



Fotografía 83.-  
Aspecto general de la  
superficie de fractura.  
E = 0 mV (ECS)  
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 0.2 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$   
(X 33)



#### IV.4.4. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CBT EN PRESENCIA DE NITRITO (MEDIOS CARBONATADOS Y ALCALINOS CON SULFATO)

Los ensayos fueron realizados trabajando potencioestáticamente y a temperatura ambiente, en el rango de potenciales donde se pensó que podría haber una cierta posibilidad de fragilización, determinada de los ensayos electroquímicos para cada uno de los medios estudiados, dichos rangos de potenciales fueron:

- a) En medios carbonatados, desde -300 hasta +200 mV (ECS).
- b) En el medio alcalino conteniendo sulfatos, desde -100 hasta +100 mV (ECS), siendo el mismo que se obtuvo en las mismas condiciones y en ausencia de nitrito.

Al trabajar en estos medios en presencia ( en presencia de nitrito), además de estudiar su influencia sobre las propiedades mecánicas del acero, se estudia la capacidad que tiene el nitrito para inhibir o no la CBT que pudiera ocurrir sobre el acero en dichos medios, pero en ausencia del inhibidor.

##### IV.4.4.1. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS A VELOCIDAD DE TRACCION LENTA

###### a) Resultados en medios carbonatados

En las figuras 120 a 126 se representan los resultados obtenidos del registro de los parámetros mecánicos de los aceros ensayados en este medio y en las condiciones dadas. Donde se ha considerado la influencia del medio sobre los siguientes parámetros: % R.A. (figura 120),  $t$  hasta rotura (figura 121),  $\sigma_{\max}/\sigma_{\max, \text{aire}}$  (figura 122),  $\sigma_{\text{rot}}/\sigma_{\text{rot, aire}}$  (figura 123),  $\sigma_{\text{rot}(r)}/\sigma_{\text{rot}(r), \text{aire}}$  (figura 124),  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$  (figura 125),  $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$  (figura 126).

Se aprecia que dichos parámetros no sufren variaciones significativas respecto a los valores obtenidos en el ensayo al aire (patrón), en función del potencial ensayado.

Los valores obtenidos para % R.A.,  $t$  y las fracciones  $\sigma_{\max}/\sigma_{\max, \text{aire}}$ ,  $\Delta\sigma/\Delta\sigma_{\text{aire}}$  y  $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{\text{aire}}$  (figuras 120 a 122, 125 y 126, respectivamente) se encuentran cercanos al límite inferior, comprendidos dentro de los márgenes del ensayo al aire como ocurre para las siguientes fracciones:  $\sigma_{\text{rot}}/\sigma_{\text{rot, aire}}$  y  $\sigma_{\text{rot}(r)}/\sigma_{\text{rot}(r), \text{aire}}$  (figuras 123 y 124 respectivamente).

En las figuras se han representado además los valores obtenidos en los ensayos a tracción lenta en las mismas condiciones, pero en ausencia de nitrito, para una mejor comparación de los resultados registrados.

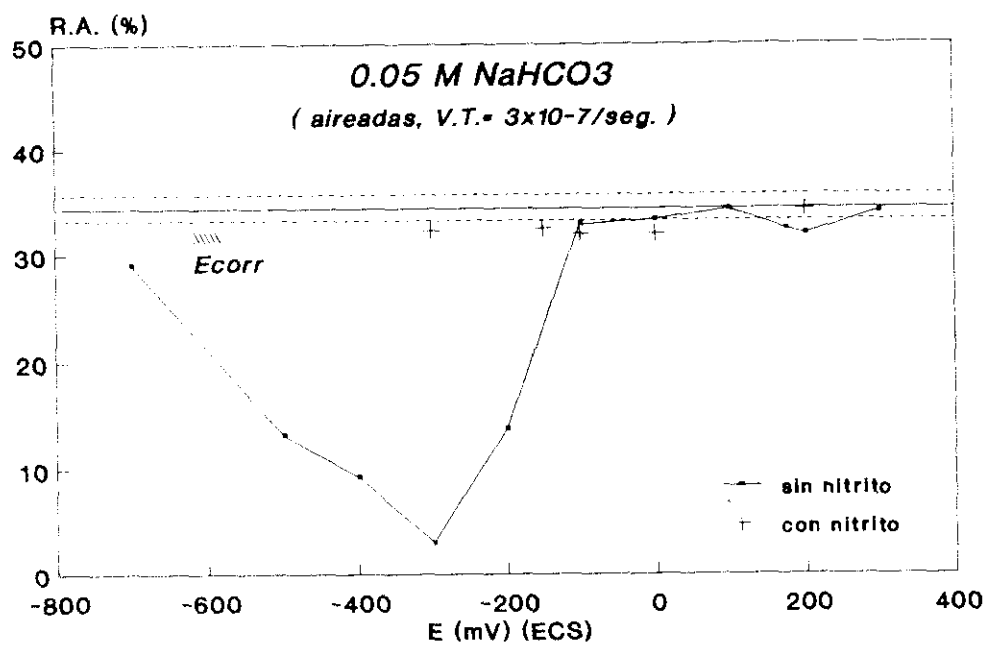


Figura 120.- Registro de la Reducción en Area en función del potencial.

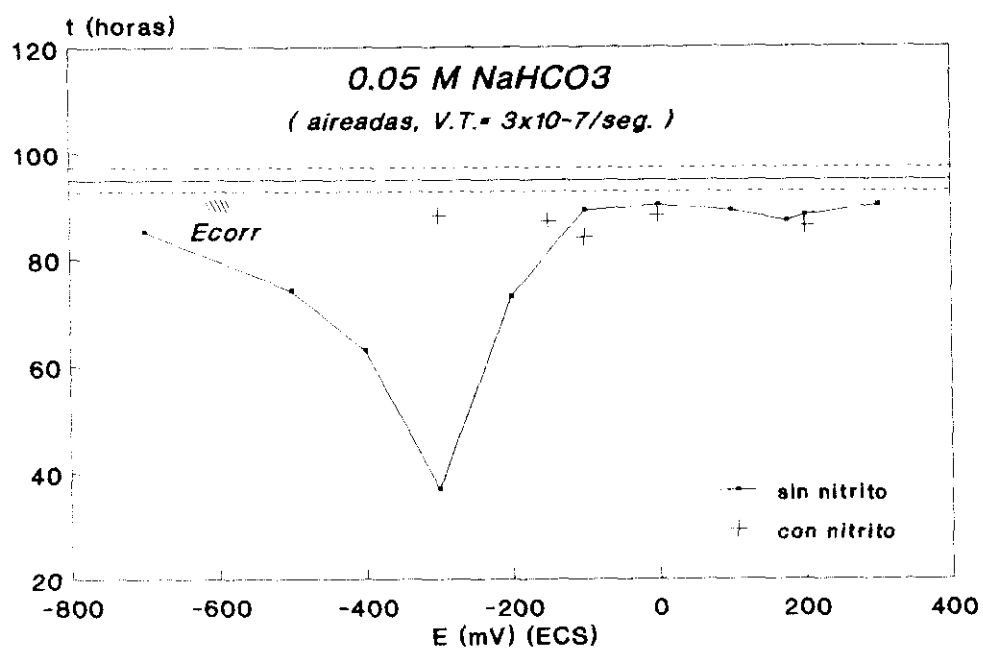


Figura 121.- Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

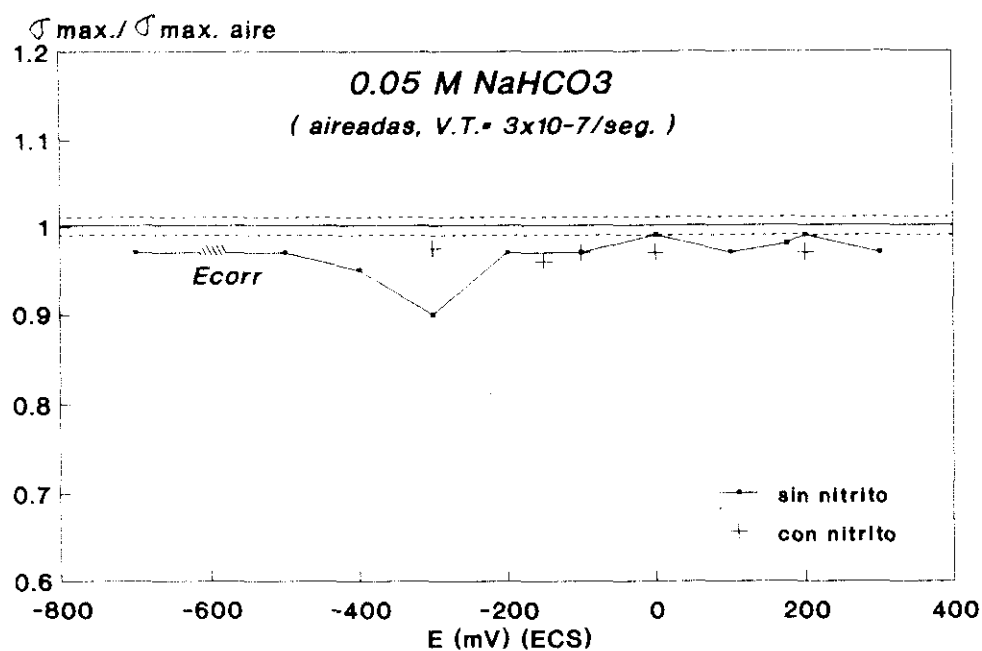


Figura 122.- Registro de la  $\sigma_{\max} / \sigma_{\max. \text{aire}}$  en función del potencial.

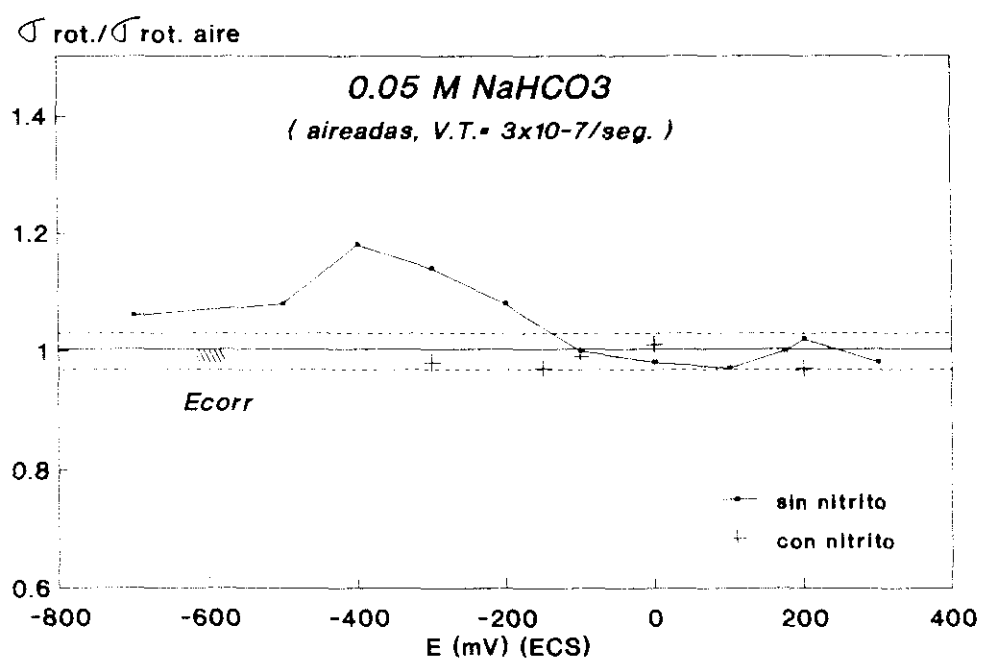


Figura 123.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot}} / \sigma_{\text{rot. aire}}$  en función del potencial.

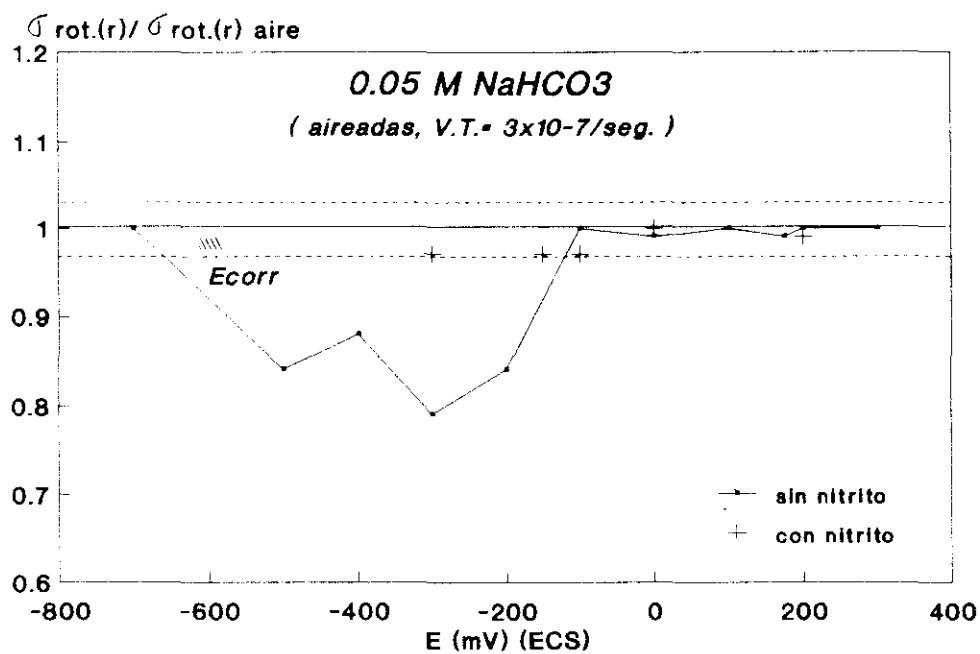


Figura 124.- Registro de la  $\sigma_{\text{rot.}(r)} / \sigma_{\text{rot.}(r) \text{ aire}}$  en función del potencial.

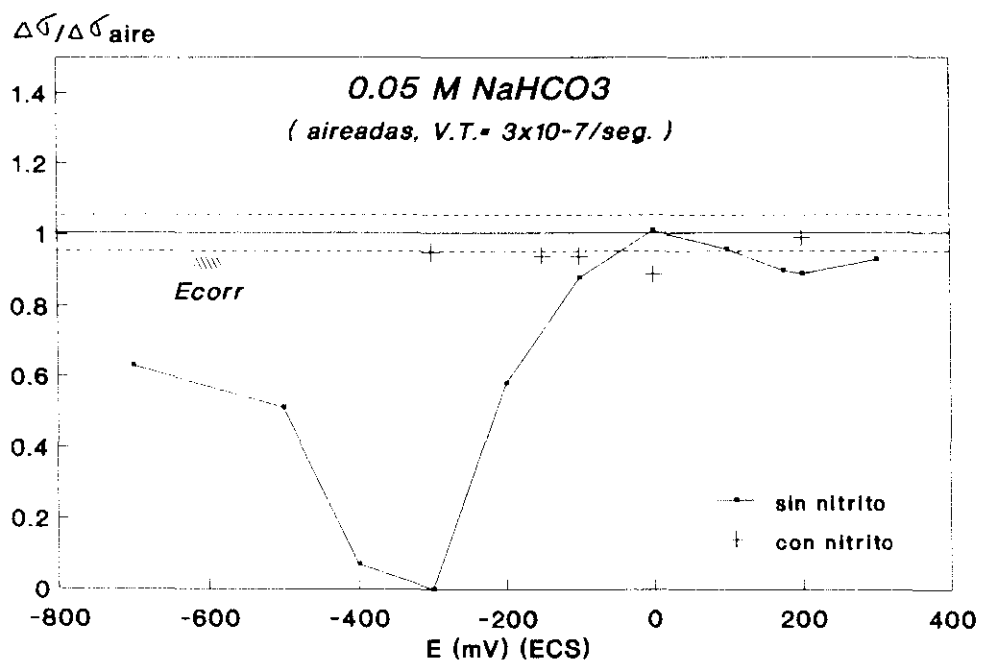


Figura 125.- Registro de la  $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{\text{aire}}$  en función del potencial.

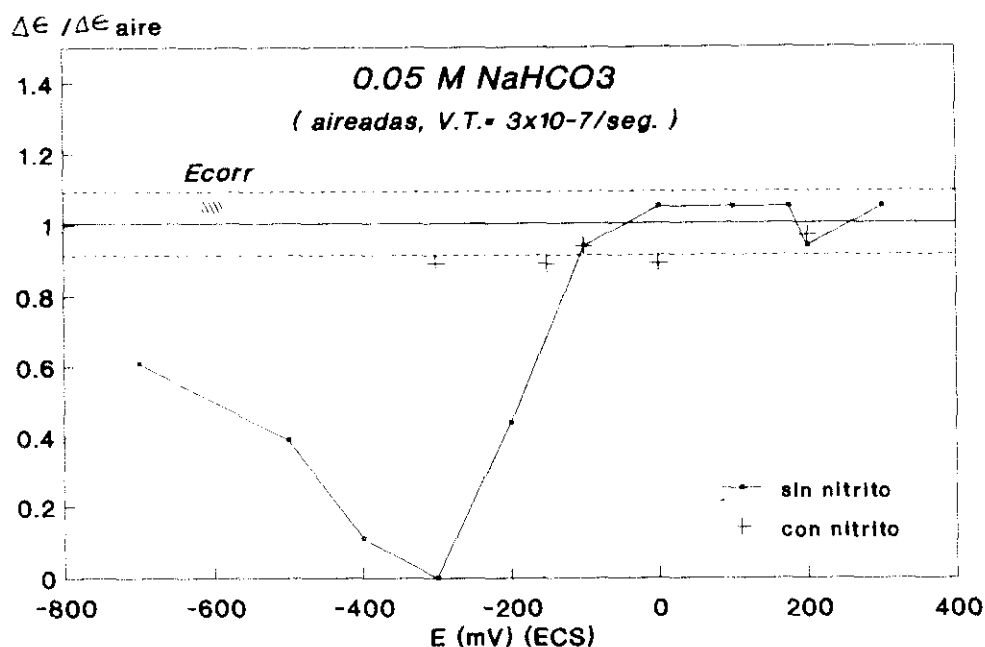


Figura 126.- Registro de la  $\Delta\epsilon/\Delta\epsilon_{aire}$  en función del potencial.

#### b) Resultados en medios alcalinos conteniendo sulfatos

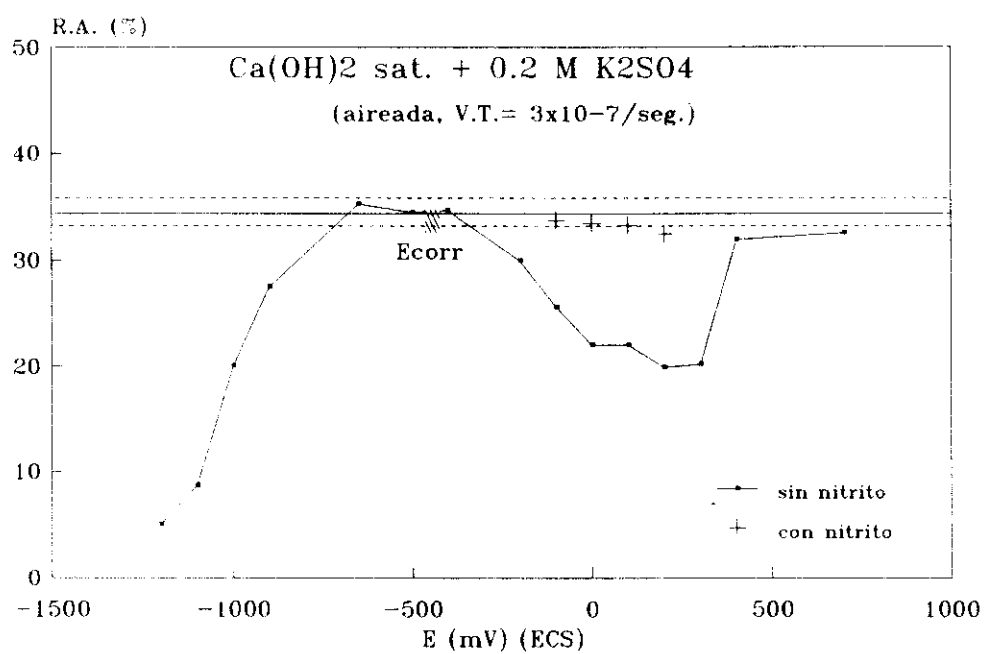
En las figuras 127 a 133 se presentan, los resultados obtenidos de los parámetros que dan una medida de la ductilidad del material, en el rango de potenciales ensayados.

Se observa cómo los valores obtenidos para todos los parámetros, se encuentran en general comprendidos en los límites de los resultados obtenidos para el ensayo al aire (patrón).

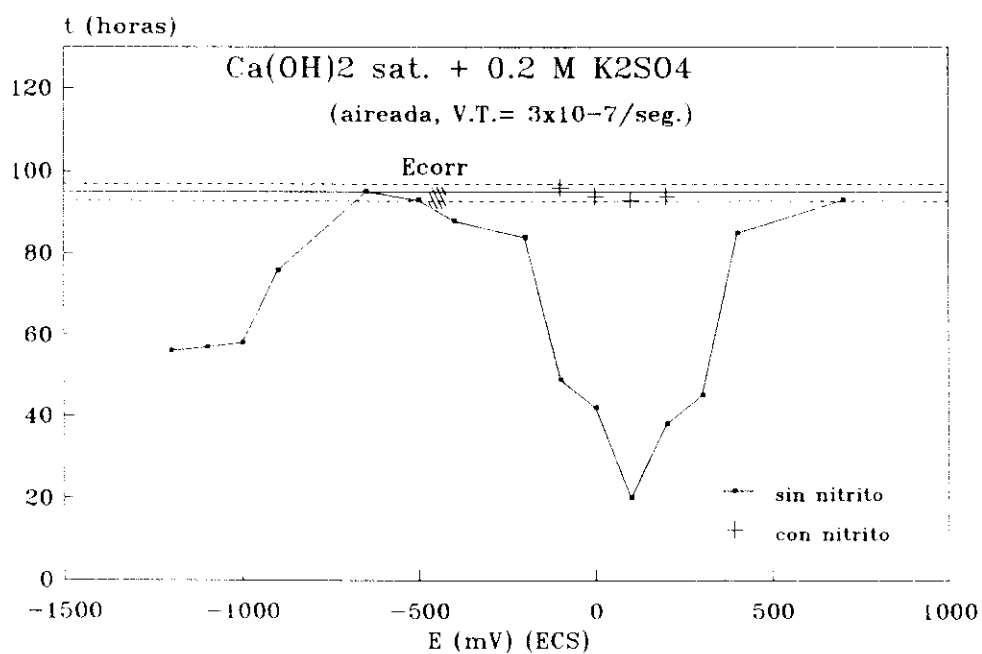
Se aprecia cómo a los potenciales ensayados, donde en ausencia de nitrato el acero sufría un fuerte ataque localizado, las propiedades mecánicas del material no se ven afectadas.

Parece ser que el efecto de la adición de nitrato ( 0.05 M  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  ) impide la aparición de algún tipo de ataque localizado y su posterior propagación sobre la superficie del acero expuesto al medio agresivo.

De los resultados obtenidos en los parámetros mecánicos registrados para estos medios, se deduce que no se encuentran indicios de fragilización del material, en las condiciones ensayadas.



**Figura 127.-** Registro de la Reducción en Area en función del potencial.



**Figura 128.-** Registro del tiempo de rotura en función del potencial.

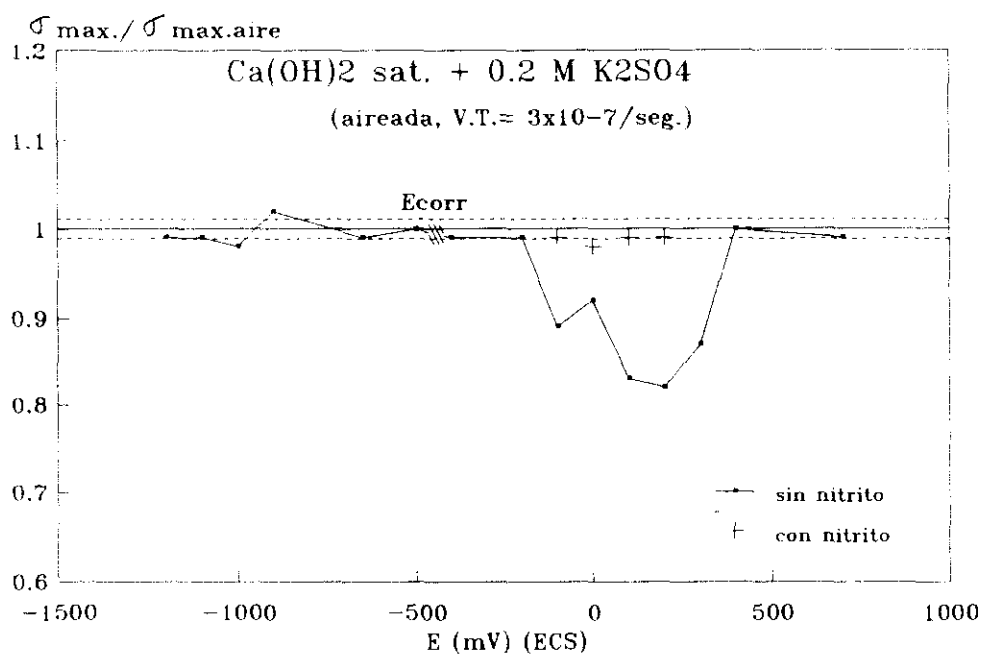


Figura 129.- Registro de la  $\sigma_{max} / \sigma_{max.aire}$  en función del potencial.

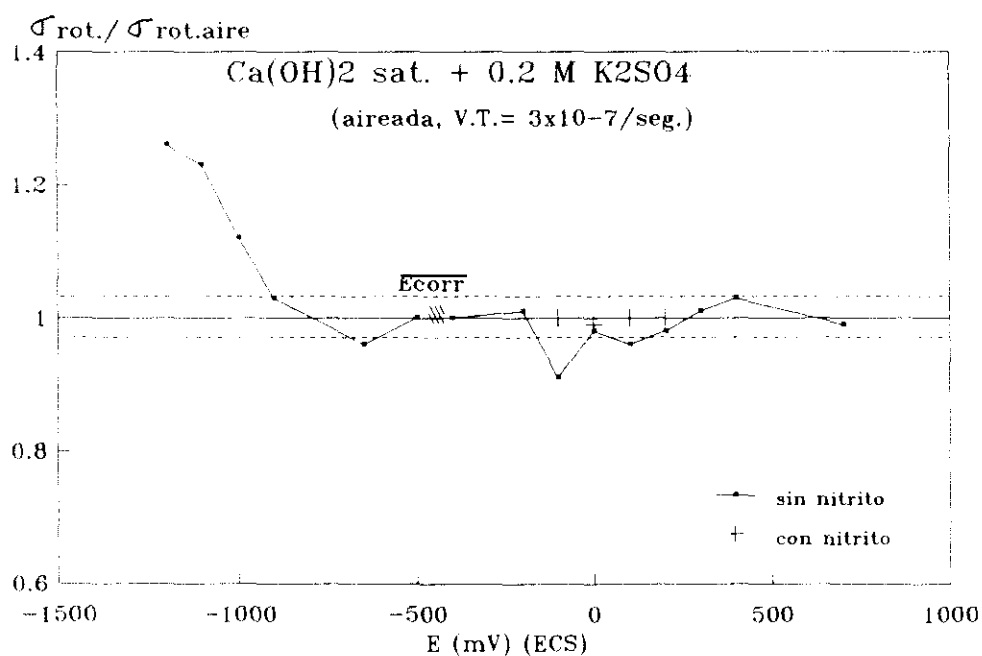


Figura 130.- Registro de la  $\sigma_{rot} / \sigma_{rot.aire}$  en función del potencial.

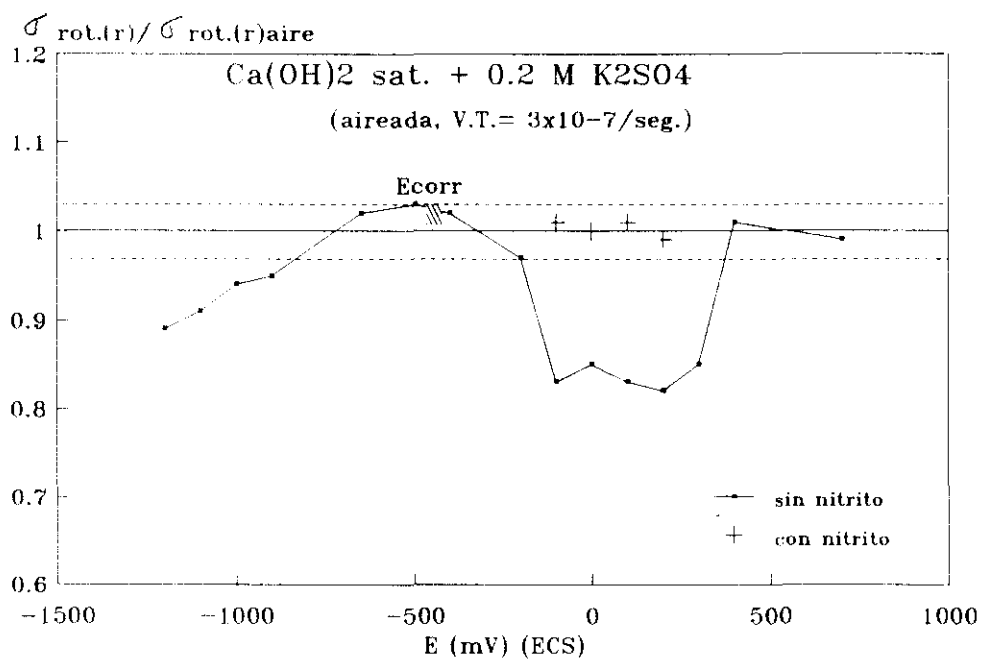


Figura 131.- Registro de la  $\sigma_{rot(r)} / \sigma_{rot(r)aire}$  en función del potencial.

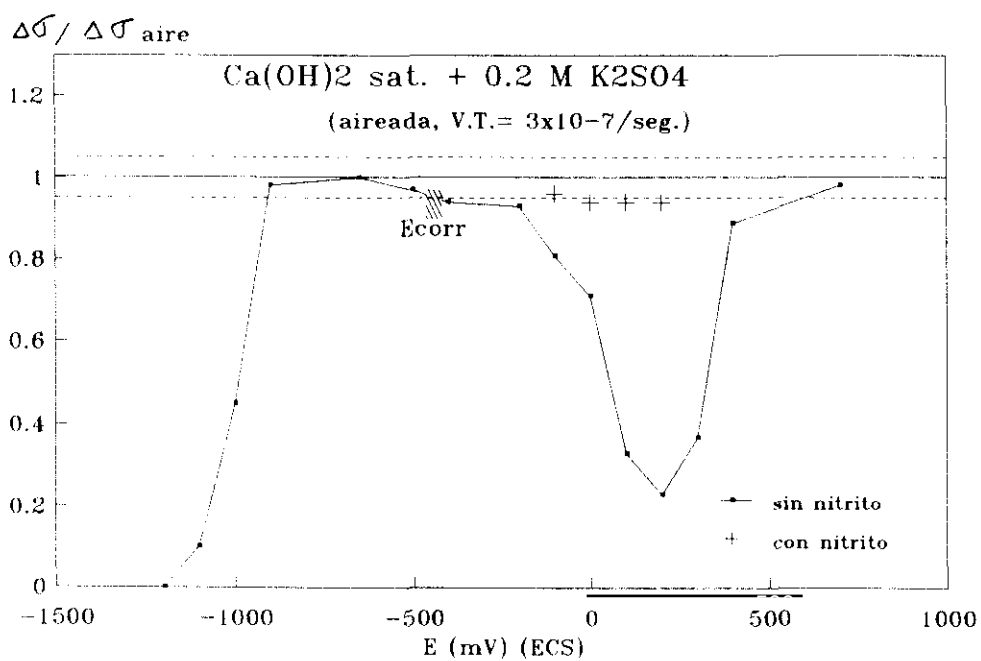


Figura 132.- Registro de la  $\Delta\sigma / \Delta\sigma_{aire}$  en función del potencial.



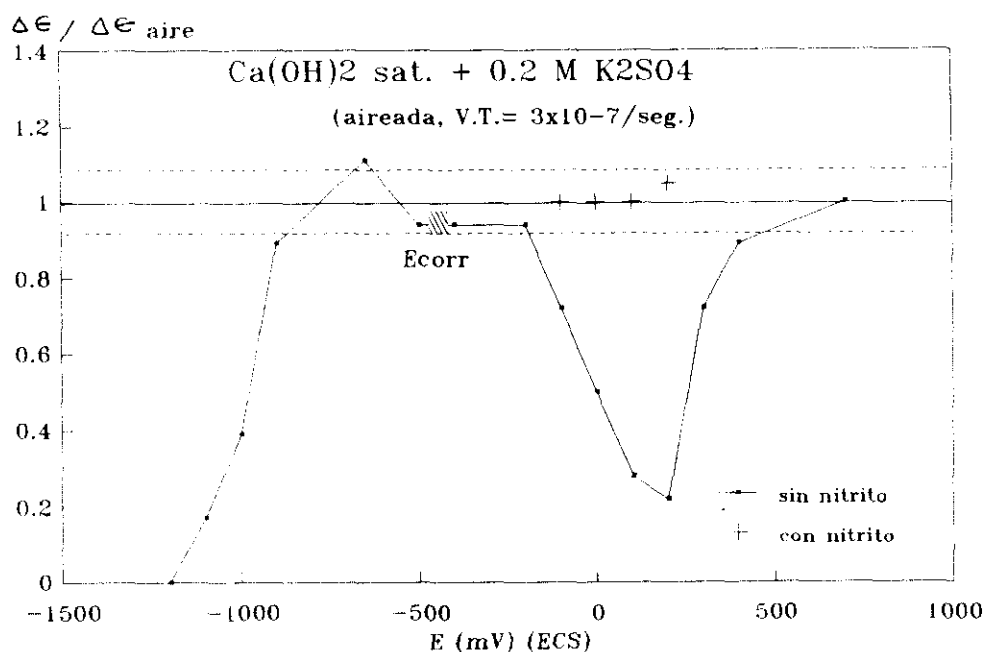


Figura 133.- Registro de la  $\Delta \epsilon / \Delta \epsilon_{\text{aire}}$  en función del potencial.

#### IV.4.4.2. RESULTADOS DE LA OBSERVACION DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRONICA (SEM)

Los resultados de las observaciones realizadas en las superficies de fractura obtenida de los aceros ensayados en el medio carbonatado y en el alcalino conteniendo sulfato en las condiciones dadas, destacan una reducción en área significativa y la presencia de tres zonas diferentes, tal como se describió en la figura 89. Siendo el aspecto general de la fractura similar a la obtenida para el ensayo al aire (fotografía 20).

En una observación detallada de la superficie de fractura de los aceros ensayados en ambos medios, no se determinó la existencia de regiones planas escalonadas en forma de hoja palminervada, sino se aprecia la existencia de hoyuelos de diferentes tamaños, lo cual es característico de una fractura dúctil.

Estos resultados corroboran los obtenidos mediante los ensayos a velocidad de tracción lenta, donde no se encontró ningún indicio de fragilización del material en el medio estudiado. También de aquí se deduce que el nitrito en medios que resultaron agresivos y/o provocaron la aparición del fenómeno de la corrosión bajo tensión, inhibe dicho efecto perjudicial sobre las características mecánicas del acero estudiado.

## V.- DISCUSION DE RESULTADOS

### V.1 VIABILIDAD DE LOS ESTUDIOS EN DISOLUCION SOBRE CORROSION DE ARMADURAS.

La complejidad que supone el material hormigón, obliga en ocasiones a que determinadas investigaciones tengan que afrontarse en medios más simples y controlados. Este es el caso de algunos estudios sobre corrosión de armaduras, en los que se utilizan disoluciones conocidas para simular el medio agresivo en el hormigón.

En el caso concreto de la corrosión los estudios se complican, puesto que el electrolito se encuentra encerrado dentro de un sólido rígido. Su composición en cada momento se desconoce, ya que como se comentó en la introducción evoluciona con el tiempo, bien porque progresen las reacciones de hidratación del cemento, ó porque interaccione a través de los poros con el medio ambiente.

Por otro lado, determinados agresivos para el acero como los cloruros o los sulfatos reaccionan con ciertos compuestos del cemento formando los cloro y sulfo aluminatos hidratados respectivamente, compuestos que precipitan en medio alcalino y dejan de ser agresivos para la armadura, esto significa que aunque se disuelvan en el agua de amasado del hormigón cantidades conocidas de estos productos, no corresponderá a las que tras la hidratación, se encuentren en la fase acuosa que rellena los poros.

Además, cada tipo de cemento puede dar lugar a variaciones significativas en la composición de la fase acuosa, lo que complicaría aún más éste problema.

El  $\text{CO}_2$  atmosférico por su parte, es también otro agresivo que en su penetración a través de los poros reacciona tanto con las fases sólidas como con los álcalis disueltos en la fase acuosa dando como resultado una fase acuosa de pH próximo al neutro y de composición nuevamente desconocida.

Por otro lado, el hecho de que el electrolito de un hormigón se encuentre distribuido en una red de poros y canalículos de diferentes tamaños, que no siempre estan interconectados entre sí, supone una elevada resistividad electrica que interfiere no sólo en el proceso de corrosión, sino que además dificulta su evaluación mediante técnicas electroquímicas.

Todas estas "limitaciones" favorecen el que en muchas ocasiones, como en el presente trabajo de investigación, se tenga que recurrir a preparar disoluciones que tratan de simular la fase acuosa de ése hormigón, aceptando que sea de composición constante y de resistividad prácticamente nula.

Gouda (2) fue uno de los primeros investigadores que se sirvió de estas simplificaciones, y aunque el método se ha criticado en varias ocasiones, se sigue empleando cada día con más asiduidad en estudios esencialmente básicos y de interpretación de mecanismos como una aproximación de la realidad.

La simplificación habitualmente usada es una disolución sobresaturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a la que se pueden adicionar diferentes cantidades de  $\text{NaOH}$  y  $\text{KOH}$  para incrementar el pH. En estas mismas disoluciones puede añadirse el agresivo en concentraciones conocidas, como cloruros o sulfatos, para un estudio controlado del mismo. En el caso de la carbonatación son los  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  quienes en variadas proporciones, tratan de simular las diferentes etapas de un hormigón carbonatado.

Los resultados obtenidos por estos métodos no pueden extrapolarse directamente al caso particular del hormigón, fundamentalmente desde el punto de vista cuantitativo, pero siempre serviran con ciertas "reservas" para una mejor interpretación de muchos de los resultados que se obtienen en los estudios de corrosión con armaduras embebidas, y que de otra forma hubiera sido imposible sin cierto riesgo de error, dada la cantidad de variables, que como se ha comentado, intervienen en el caso del hormigón.

Particularmente los estudios de Corrosión Bajo Tensión con armaduras de pretensado, se hacen generalmente en disoluciones sintéticas. J. A. González y C. Andrade (158) plantearon las dificultades para afrontar estudios en hormigón, sobre todo si lo que se pretende es lograr resultados fiables a tiempos cortos. La única forma de realizarlos sería trabajando a carga constante, a lo que hay que añadir además, la dificultad para lograr en el medio hormigón las condiciones idóneas que favorezcan la fragilización de la armadura pretensada.

Por otro lado, actualmente se tiende a emplear una metodología de ensayo basada en la tracción lenta del metal, como la empleada en este trabajo que permite resultados a períodos cortos de tiempo, sin embargo, este método de ensayo no permite trabajar directamente en hormigón, ya que antes de llegar a la rotura del acero el hormigón de carácter frágil habría fracturado.

En consecuencia, todos estos factores justifican suficientemente los medios agresivos y las condiciones de ensayo empleadas, para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral y lograr los objetivos previstos.

## V.2 VALORACION DE LAS DISTINTAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS.

A lo largo del desarrollo de la presente memoria, se han descritos los resultados a los que han llevado el empleo de diferentes técnicas electroquímicas aplicadas a un mismo sistema metal/medio. Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), Resistencia de Polarización ( $R_p$ ) y Curvas de Polarización tanto potenciodinámicas como potenciostáticas, con el objetivo de profundizar en el comportamiento que frente a la corrosión presenta el acero empleado en las estructuras pre y postensadas.

El acero pretensado, presenta unas propiedades muy diferentes a aquellas que caracterizan a las armaduras corrugadas no sólo en composición. Así por ejemplo es más elevado el contenido en carbono del primero, además existen diferencias en cuanto a su microestructura y propiedades mecánicas. Todo esto, unido a las diferencias en el estado superficial de ambos, plantea la hipótesis de que su respuesta frente a la corrosión para un mismo medio agresivo puede variar significativamente, cuando menos desde un punto de vista cinético, como así lo han confirmado estudios similares realizados por otros investigadores (171), lo que significa que cada medio agresivo necesita ser investigado para cada tipo de metal con el que esté en contacto.

El empleo de técnicas electroquímicas para estudiar fenómenos de corrosión de una forma tan exhaustiva como el aquí presentado, ha permitido profundizar y extraer suficiente información sobre el comportamiento del acero pretensado, en cada uno de los medios objeto de estudio. Se ha encontrado que la información que se obtiene con cada una de ellas es complementaria, lo que ha permitido definir, en el caso de existir corrosión activa, el tipo de ataque que ha tenido lugar y la cinética del proceso.

Por otro lado, tras el análisis conjunto de los resultados obtenidos con todas ellas, ha sido posible realizar una estimación respecto a la fiabilidad y límites de aplicación para cada una individualmente, debido tanto a la concordancia de los resultados obtenidos, que permite extraer deducciones lógicas y coherentes, como de su comparación con los resultados publicados por otros autores en condiciones similares (163) (84).

### a) Potencial de corrosión

En cuanto a las medidas del potencial de corrosión, por tratarse de un método no destructivo, fue posible hacer un seguimiento sobre la tendencia termodinámica del acero, en cada uno de los sistemas ensayados, a permanecer en un estado de mayor o menor

actividad frente a la corrosión, e incluso en algunos casos se ha podido establecer la evolución de uno a otro. Sin embargo, por el carácter cualitativo de estas medidas no ha sido posible extraer información acerca de la cinética del proceso.

El registro continuo del potencial de corrosión en las primeras horas de contacto de la armadura con algunos de los medios agresivos ensayados, ha permitido detectar no sólo el tiempo de incubación de la corrosión sino incluso, el carácter localizado de la misma. Este es el caso de las disoluciones alcalinas con sulfatos, en las que se hizo un registro continuo del  $E_{corr}$ , durante las primeras 24 horas. En esos casos el inicio local de la corrosión se dedujo a partir de los cambios que se registraron en el  $E_{corr}$ . Es de destacar que este hecho no se manifiesta hasta pasada unas horas de permanencia del metal en el medio agresivo, lo que podría explicar la poca información obtenida con el trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas para estos medios agresivos, como se comentará posteriormente.

Para el caso de los registros continuos del potencial de corrosión, los descensos bruscos hacia valores más negativos se han interpretado como rupturas locales de la capa pasiva, seguidos de un intento de regeneración de la misma, que si bien, inicialmente esto es posible, quizás debido a los  $OH^-$  que aportan su actividad inhibidora, con el progreso de la corrosión se encuentra cada vez más dificultado, posiblemente porque cambian las condiciones electroquímicas en las inmediaciones donde tiene lugar ese ataque localizado, tema sobre el que se dará una explicación mas amplia en el apartado V.4.

#### b) Resistencia de Polarización

Por otro lado, el empleo de la técnica de resistencia de polarización ( $R_p$ ) para determinar la velocidad de corrosión, ha permitido además de extraer información en la misma línea que la aportada por las medidas de  $E_{corr}$ , cuantificar el proceso y conocer con mayor certeza el grado de agresividad de cada sistema. Su única limitación ha sido la ya señalada por Stern y Geary en los comienzos de su aplicación a los estudios sobre corrosión (210), entonces ya puntualizaron que para la determinación precisa de la velocidad de corrosión a partir de los datos de  $R_p$ , era necesario conocer el valor de la constante  $B$ , relacionadas a su vez con las pendientes de Tafel anódica y catódica, problema de no fácil solución en la mayoría de los sistemas reales metal/medio agresivo.

En la presente memoria, se ha estimado en principio el valor de  $B$  por comparación con trabajos previos similares (19) (221) y se ha decidido tomar un valor de  $B = 26$  mV cuando se obtuvieron valores de  $R_p$  muy pequeños, que claramente indicaban una corrosión activa, y  $B = 52$  mV para valores altos de  $R_p$  que

llevaban a pensar en pérdidas del material muy pequeñas y que según Stern y Weisert (213) la definen como el valor máximo que suele tomar la constante B en la mayoría de los sistemas metal/medio.

Para valorar la certeza de estas afirmaciones, se compararon las pérdidas del acero deducidas a partir de las medidas electroquímicas y las obtenidas por vía gravimétricas, cuyos resultados ya se dieron en las figuras 32,43,70 y 71. Al comprobar que estas entraban en su mayoría dentro del margen de error de 2 aceptado para esta técnica cuando se producía una pérdida de material apreciable (corrosión activa), se decidió aceptar como válidos los valores seleccionados para B en estos sistemas, y descartar la dificultad de estimarlos por otras vías más complejas seguidas por algunos autores en otros sistemas metal/medio.

Los casos en los que la pérdida de material había sido muy baja fue donde se encontraron las mayores dispersiones, siendo siempre las pérdidas gravimétricas superiores a las electroquímicas e inferiores a 1 mg. Estas pérdidas tan pequeñas estarían dentro del límite de detección del propio método gravimétrico, ya que en estos casos el solo hecho de limpiar el acero tras el ensayo, para eliminar los posibles óxidos, pueden llevar a las diferencias encontradas.

Es importante destacar aquí, que el mayor interés en determinar la velocidad de corrosión de un metal, es poder cuantificar con suficiente precisión los estados activos de corrosión, ya que es en estas condiciones donde la vida útil del material puede estar seriamente afectada. Según esto el método de Resistencia de Polarización ( $R_p$ ) en la forma aquí empleada es válido y fiable para valorar la agresividad de los medios agresivos estudiados en la corrosión del acero para pretensado.

### c) Curvas de Polarización

Respecto al trazado de curvas de polarización tanto potenciostáticas como potenciodinámicas, ha servido fundamentalmente para extraer información acerca de la actividad del medio, morfología del ataque que tiene lugar en las armaduras y para la identificación de los diferentes productos de corrosión que pueden formarse en función del potencial, para cada medio agresivo.

La importancia de la información obtenida varía significativamente según el tipo de sistema en estudio: alcalino con sulfatos o carbonatado, en presencia o no de  $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$  como inhibidor de la corrosión y que se analizaran en el apartado correspondiente.

El trazado de las curvas de polarización potenciodinámicas, al tratarse de un barrido de potenciales sobre una misma superficie de acero a velocidades relativamente rápidas, sólo consiguieron aportar información suficiente cuando los procesos que caracterizan a cada medio agresivo fueron lo suficientemente rápidos. Así en el caso de los sulfatos, la información obtenida fue muy escasa a las dos velocidades de barrido empleadas (10 y 1000 mV/min). Ya que no fue posible determinar la ruptura de la capa pasiva o inicio de la corrosión, no se encontró un potencial de ruptura ( $E_r$ ), siendo las curvas muy similares a las que se obtienen en medios alcalinos en ausencia de agresivo.

Este hecho se explica como consecuencia de que el comienzo del ataque localizado no tiene lugar hasta pasado un tiempo de incubación superior a la duración del barrido de la curva. Incluso el trazado de la curva a la velocidad más lenta (10 mV/min), consume tiempos inferiores al necesario para iniciar la corrosión localizada, como así lo indicaron el registro continuo del potencial de corrosión y el trazado de las curvas potencioestáticas.

Sin embargo, en el caso de los medios carbonatados fue posible diferenciar entre regiones de potenciales que indicaban un estado activo de corrosión por formación de algún producto concreto, frente a otras de relativa inactividad, según la capacidad pasivante del producto generado. En algunos casos incluso, se consigue llegar a identificar la transformación de un producto en otro con diferente grado de oxidación.

A través de las curvas de polarización potencioestáticas, se ha podido establecer la intensidad y tipo del ataque que tiene lugar en los sistemas ensayados, al unir los resultados de esta técnica con la observación visual de los aceros una vez ensayados. Se ha podido diferenciar en función del rango de potenciales ensayado cuando el acero sufre corrosión y si esta fué generalizada sobre toda la superficie o localizada, pudiendo diferenciarse esta última por picaduras o con tendencia al resquejamiento.

También mediante el trazado de curvas potencioestáticas, se han definido regiones de potenciales donde se registraron altas intensidades de corriente (gran actividad de corrosión) y otras con intensidades muy pequeñas (baja actividad de corrosión) en estado estacionario, como se mostró en las figuras 40 y 64, y la región de potenciales donde tiene lugar la transición, con lo que aquí se han podido definir los potenciales de ruptura de la capa pasiva e inicio de la corrosión en los distintos sistemas ensayados.

### V.3 COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL ACERO PRETENSADO EN MEDIOS CARBONATADOS.

La corrosión de armaduras en hormigón carbonatado es un problema que está tomando niveles de interés creciente en los últimos años, dada la frecuencia cada vez mayor por la que se encuentran estructuras de hormigón armado y pretensado con importantes problemas de corrosión por este proceso.

Como ya se ha comentado, en el laboratorio la única vía para simular la situación de un hormigón carbonatado es mediante disoluciones acuosas de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , se supone que de baja concentración. Los estudios de corrosión en estos medios son amplios en hierro o aceros de bajo contenido en carbono (conducciones de gas, agua e instalaciones petrolíferas), pero muy escasos en el caso de su aplicación a las armaduras sobretodo las de pretensado, los únicos que se conocen, son los que previamente dieron origen a la presente Tesis Doctoral (269).

En esta ocasión se ha pretendido profundizar en algunos casos concretos. Teniendo en cuenta las respuestas antagónicas que estos iones presentan frente a la corrosión; como son el mantener el estado pasivo o activo de la superficie de la armadura en función de su concentración.

En la presente memoria el esfuerzo se ha centrado en el estado activo, partiendo de concentraciones iguales o inferiores al límite descrito como de pasividad ( $0.01\text{M CO}_3^{2-}$  y  $0.1\text{HCO}_3^-$ ). Ambos iones representan las dos etapas por las que debe transcurrir la carbonatación de un hormigón, partiendo de un medio alcalino, primero tendrá lugar la formación de  $\text{CO}_3^{2-}$  y finalmente  $\text{HCO}_3^-$ .

Los resultados aquí obtenidos nuevamente inciden en la tendencia a la pasivación de las armaduras para las concentraciones límite. Caben destacar los resultados encontrados para la concentración  $0.05\text{M HCO}_3^-$ , donde también se aprecia aunque más lentamente, la tendencia a disminuir con el tiempo de exposición de la velocidad de corrosión, probablemente debido a los propios óxidos y la composición de los mismos, resultantes de una corrosión inicialmente activa, que favorece estos fenómenos.

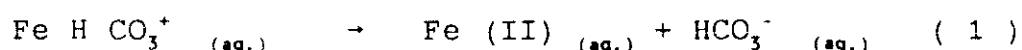
Este hecho tiene su explicación através del análisis de las curvas de polarización (figura 35), que permiten la interpretación tanto del tipo de óxidos formados como la actividad del proceso anódico, donde se obtiene una zona de potenciales con una alta densidad de corriente asociada a procesos de disolución y oxidación del material y de los productos que se forman, pasando posteriormente en un desplazamiento anódico del potencial, a registrarse densidades de corriente significativamente bajas, lo cual es indicio de la



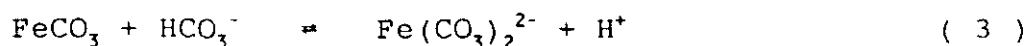
pasivación del material debido a la formación de una película de óxido que presenta unas características protectoras.

En el caso de las disoluciones con  $\text{CO}_3^{2-}$ , el único pico claro que se aprecia a los potenciales más negativos de -450 mV y que está relacionado con la oxidación de la armadura, es atribuible a una transformación  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ , y que por la pequeña intensidad registrada parece tener un fuerte carácter pasivante. Una de las curiosidades observadas en éste medio es el pico en la región transpasiva precediendo a la evolución de oxígeno. Este pico fue observado por primera vez por F. Beck (276) y atribuido a una transformación del tipo  $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(VI)}$  y posteriormente comprobado por C.M. Rangel (258). Sin embargo, el pico sólo es detectable en condiciones alcalinas, y de hecho no se aprecia en los medios con bicarbonatos, de pH significativamente menor.

Por otro lado, en las disoluciones con bicarbonato y pH próximo al neutro, es posible estudiar de forma más selectiva los primeros niveles de oxidación sobre la armadura de acero pretensado. Claramente tienen lugar al menos dos etapas básicas, en una primera, la que comienza a potenciales más negativos y que va de -700 a -400 mV debe corresponder a la formación del grado de oxidación más bajo para el hierro ( $\text{Fe} \rightarrow \text{FeII}$ ) que según la interpretación que se da en la bibliografía consultada (260) (25) puede ser debido a la formación de  $\text{FeOOH}$  y/o  $\text{FeCO}_3$ . Estos productos deben permanecer formando equilibrio con otros en disolución sobre todo si la formación de  $\text{Fe(II)}$  continua a potenciales más positivos como postulan J Arvia (277) y G.T.Burstein (278), el segundo autor estima la formación de  $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$ , que según el primero podría tener lugar a través de un sistema de equilibrios del tipo:



Es en esta región de potenciales de generación de  $\text{Fe(II)}$ , donde según lo expuesto por Davies (25) el  $\text{FeCO}_3$  es atacado por el  $\text{HCO}_3^-$  rápidamente dando lugar a la formación del complejo  $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$  según la siguiente reacción:



Probablemente en la misma región de potenciales ocurra la formación de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como algunos autores apuntan (260), y que para esta Tesis ha sido relacionado con el producto de color negro detectado en los medios ensayados y con el hecho que dicho óxido aumenta su estabilidad con la disminución en concentración del  $\text{HCO}_3^-$  en el medio.

Estos procesos acelerarían la reacción anódica probablemente debido a un fenómeno de difusión influenciado por el alejamiento de los productos de corrosión, favoreciéndose un ataque localizado con formación de picaduras microscópicas. Wendler (173) encuentra también que es precisamente en este rango de potenciales donde se localiza el ataque en los límites de grano, pero lo atribuye a la formación de la magnetita. Ambos concuerdan en que a potenciales más positivos el ataque localizado cesa y se forma una película pasiva sobre la superficie del metal.

La simple observación visual realizada sobre el acero, posterior al ensayo potencioestático, no permitió detectar un ataque localizado en dicho rango de potenciales, apreciándose un óxido de color negro sobre parte de la superficie en contacto directo con el acero y otro más externo en contacto más próximo a la disolución el cual tenía forma de montículos (motas) de un color amarillo ócre que aumentaban en tamaño y disminuían en número para desplazamientos anódicos del potencial en dicho rango.

Parece ser, en concordancia con lo planteado por Davies (25), que dicho ataque localizado es microscópico, como así se encontró al observar con el microscopio electrónico las paredes laterales de los aceros ensayados a tracción lenta en dicho rango de potenciales.

Se destaca que es precisamente en este rango de potenciales donde se obtienen los mayores valores de intensidad de corriente en estado estacionario, (figura 39) registradas mediante los ensayos potencioestáticos, lo que es indicativo de que se trata de una región con mayor actividad de corrosión.

La siguiente etapa de oxidación tiene lugar, sin que incluso los productos formados en la primera puedan llegar a pasivar al acero.

El segundo pico, que se obtiene a potenciales más positivos que el anterior se supone que es  $\gamma$ -férrico y algunos autores sostienen que tiene lugar al producirse la oxidación del Fe(II) a Fe(III) sobre todo del carbonato ferroso, este hecho se puede confirmar, al comprobar que la estabilidad del óxido aumenta, a medida que lo hace la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  en el medio (figuras 35 y 36). Por otro lado es precisamente en este rango de potenciales en los ensayos potencioestáticos donde se obtienen intensidades de corriente finales más bajas (figura 39).

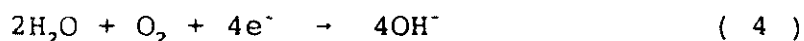
A partir de estos resultados se deduce, y en concordancia con la bibliografía consultada (277), que la película que se forma sobre la superficie del metal a potenciales más positivos de -400 mV, es un óxido Fe(III) estable y tiene propiedades pasivantes.

Se señala el hecho de que la región de potenciales donde se supone que comienza la transformación de los compuestos ferrosos [Fe(II)] a férricos [Fe(III)], determinada por las curvas potenciodinámicas, coincide con la región de transición (altas intensidades de corriente a bajas intensidades) definida mediante los ensayos potencioestáticos (figura 39).

Sin embargo, en esta región de potenciales donde se forma la película protectora de Fe(III), no se aprecia ataque significativo sobre la superficie del acero expuesta al medio agresivo.

Con todo lo expuesto hasta ahora, se podría dar una explicación en lo relativo al proceso de disolución anódica del acero pretensado en estos medios. Sin embargo, el proceso redox que tiene lugar sobre la superficie de la armadura debe ser más complejo, ya que iones como el  $\text{HCO}_3^-$  pueden también reducirse.

Si esto es posible, podrían ocurrir simultáneamente dos reacciones catódicas, una la atribuida al oxígeno:



y otra que correspondería según (279) al proceso:



De forma que en el proceso neto se esten generando finalmente  $\text{OH}^-$  que conduciran al producto resultante de la corrosión del metal, e hidrógeno atómico, bien sea como consecuencia de la reacción 5 y/o a partir de la reducción del  $\text{H}^+$  generado según la reacción 3 mencionada anteriormente.

La posible reacción catódica de los protones del medio presentes en una cierta concentración no debe ser tampoco despreciable en medios de pH neutro como el aquí ensayado, aunque esta sea de pequeña magnitud.

La confirmación de las reacciones catódicas con generación de hidrógeno atómico no es posible a partir de los estudios electroquímicos aquí realizados, sin embargo, sí es posible deducirla a partir de los resultados de corrosión bajo tensión obtenidos, que como posteriormente se explicará dieron indicios de fragilización por hidrógeno en regiones anódicas de potencial en el ensayo del acero en estos medios.

#### V.4 CORROSION DEL ACERO PRETENSADO EN MEDIOS ALCALINOS CONTENIENDO SULFATOS.

Se sabe que los sulfatos son iones que pueden estar presentes en la fase acuosa del hormigón en determinadas circunstancias a lo largo del endurecimiento del mismo o posteriormente por penetración a través de los poros en ambientes que los contenga. También se ha podido comprobar que los  $\text{SO}_4^{2-}$  son agresivos incluso en medios de elevado carácter alcalino.

Algo similar se ha extraído del presente estudio cuando dicho anión se encuentra presente en la disolución desde el comienzo del ensayo. En esta ocasión mediante las medidas de  $R_p$  se pudo cuantificar el grado de agresividad y se encontró que ésta depende de su concentración en el medio. También se ha establecido un límite de concentración (0.01 M), para el que concentraciones por encima de dicho valor el acero está expuesto a sufrir una corrosión intensa.

Dichos resultados de  $R_p$  concuerdan con los obtenidos en los ensayos potencioestáticos, a partir de los cuales se determinó un potencial de ruptura ( $E_r$ ) o de inhibición de formación de la película de óxido que cubre al metal en las disoluciones ensayadas a concentraciones superiores a la del límite. Dicha agresividad concuerda con la definida anteriormente por Gouda (167) trabajando en medios alcalinos, quien también encuentra un potencial de ruptura de -410 mV (ECS) para concentraciones superiores a  $10^{-2}$  M  $\text{SO}_4^{2-}$ .

A través de un análisis de los resultados obtenidos mediante el registro continuo del potencial de corrosión, y el trazado de las curvas potencioestáticas, así como de la observación visual posterior de los aceros ensayados tanto potencioestáticamente como en las medidas de velocidad de corrosión ( $R_p$ ), se ha podido determinar que para que el ataque se desencadene es necesario un tiempo mínimo, tiempo de incubación, de permanencia del metal en el medio agresivo, que se ha fijado en unas 2 horas aunque depende de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el medio, lo cual explica el porqué no fue posible determinar potenciales de ruptura ( $E_r$ ) mediante el trazado de curvas potenciodinámicas, incluso con el barrido más lento (10 mV/min) empleado, ya que el trazado completo de dicha curva en un amplio barrido de potenciales consume tiempos inferiores al necesario para el inicio del ataque.

En cuanto al único pico detectado entre -750 y -500 mV (ECS) (figura 45) es de muy pequeña intensidad, y podría atribuirse a la transformación  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ . Las curvas obtenidas presentan una gran similitud a las observadas en medio alcalino sin agresivo, por lo que posiblemente durante el tiempo de trazado de la curva predomina la acción inhibidora de los  $\text{OH}^-$  frente a la agresiva del  $\text{SO}_4^{2-}$ , que como ya se ha comentado

necesitan tiempos de incubación más prolongados que los de permanencia a cada potencial según las curvas de polarización potenciodinámica, no pudiéndose detectar con esta técnica procesos más lentos, lo que obligó a recurrir a las curvas potencioestáticas con mayores tiempos de espera a cada potencial.

Mediante la aplicación de las curvas potencioestáticas, se observó que los tiempos de incubación dependen del potencial de ensayo y de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el medio, siendo en general inferiores al aumentar la  $[\text{SO}_4^{2-}]$ , pero el ensayo se hizo lo suficientemente prolongado como para permitir que la corrosión se iniciara.

Tampoco se apreciaron diferencias entre las curvas aireadas y desaireadas, y es que probablemente la cantidad de oxígeno remanente por el tipo de desaireación empleada es suficiente para mantener el proceso durante el tiempo de trazado de la curva, ya que esta no precisa de cantidades importantes. A diferencia de los resultados potencioestáticos (más prolongados) que dieron valores de intensidad inferiores para las desaireadas a los distintos potenciales de ensayo, hecho también provocado por la convección debido al burbujeo de nitrógeno que inhibe en parte la localización del ataque.

Lo único a destacar en las curvas potenciodinámicas es el aumento de la densidad de corriente anódica residual en la región de pasividad (figura 45), sobre todo al aumentar el contenido de sulfatos en el medio que coincide con la región de potenciales donde se registraron mayores intensidades en los ensayos potencioestáticos, y define a la zona entre -400 y +200 mV (ECS) como la de máxima agresividad frente a la corrosión.

Comportamiento similares al descrito ha sido encontrado por otros autores, donde también detectan ataque localizado en dicha región de potenciales. De hecho los estudios realizados por Smialowska y colaboradores (39) (59), sobre hierro en disoluciones conteniendo sulfato a pH entre 6 y 10, encontraron que la película de óxido, que se formaba en presencia de sulfato en la región de potenciales de actividad/pasividad (-440 hasta +260 mV (ECS)), no era protectora, ya que determinaron mediante técnicas elipsométricas que dicha película contenía posiblemente un hidroxisulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), incluso un análisis posterior de dicha película dio un alto contenido de sulfuro (59).

Dichos autores plantean entonces, que probablemente lo que ocurre es la formación simultánea sobre la superficie del metal de un óxido, y una sal que incorpora partículas de la disolución, las cuales a su vez pueden ser más solubles o más reactivas, lo que conduce a la ruptura local de la película propiciando el inicio y desarrollo de ataque localizado, si se dan las condiciones electroquímicas idóneas.

Por otro lado, según los estudios realizados por Salvarezza y colaboradores (88) la formación de esta película no protectora se debe a la nucleación del  $\text{FeSO}_4$  en la capa pasiva, como resultado del movimiento del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  del seno de la disolución hacia la capa externa de la película protectora, la cual ha sido considerada como una estructura con baja resistencia al transporte de iones, ya que está formada por hidróxidos. Este núcleo de  $\text{FeSO}_4$  puede crecer y alcanzar la superficie del metal conduciendo al inicio de la picadura y a una acidificación localizada de la misma.

Todo esto podría explicar la agresividad del ión  $\text{SO}_4^{2-}$  encontrada en medios alcalinos que simulan la fase acuosa de los poros del hormigón, en el rango de potenciales de -200 hasta +300 mV (ECS), lo que por otro lado concuerda con las altas intensidades de corriente obtenidas a éstos potenciales, mediante los ensayos potencioestáticos realizados.

A partir de los resultados potencioestáticos se ha podido determinar la morfología del ataque localizado que tiene lugar y que es dependiente del potencial de ensayo, tal como se muestra en la figura 134. Con todo ello se ha llegado a definir:

- 1.- El potencial de -400 mV (ECS), como el potencial de ruptura, a partir del cual a valores más anódicos se impide la formación, al menos localmente, de la película pasivante sobre la superficie del metal. Este valor de potencial concuerda con el definido por otros autores (167), según los cuales a partir de él se desarrolla un ataque local intenso.
- 2.- A que es en el rango de potenciales entre -400 y +700 mV (ECS), donde el anión sulfato desarrolla una gran tendencia a la aparición de una corrosión en resquicio, tanto en las disoluciones aireadas como en las desaireadas. En este rango de potenciales se pueden diferenciar tres zonas, similares a las definidas por otros autores (84):
  - a) En el rango de potenciales entre -300 y +200 mV (ECS), donde el ataque local además de en el resquicio se extiende sobre la superficie del metal y se intensifica con el desplazamiento anódico del potencial.
  - b) A potenciales más nobles que +200 mV, donde el ataque local decrece y se aprecia una corrosión por picaduras, sin dejar de existir el resquicio. Hecho que había sido ya señalado en los estudios realizados por Smialowska (83) y Keitelman (84), que determinan la incubación y desarrollo de picaduras a potenciales más positivos que +200 mV (ECS), en medios alcalinos con sulfatos.

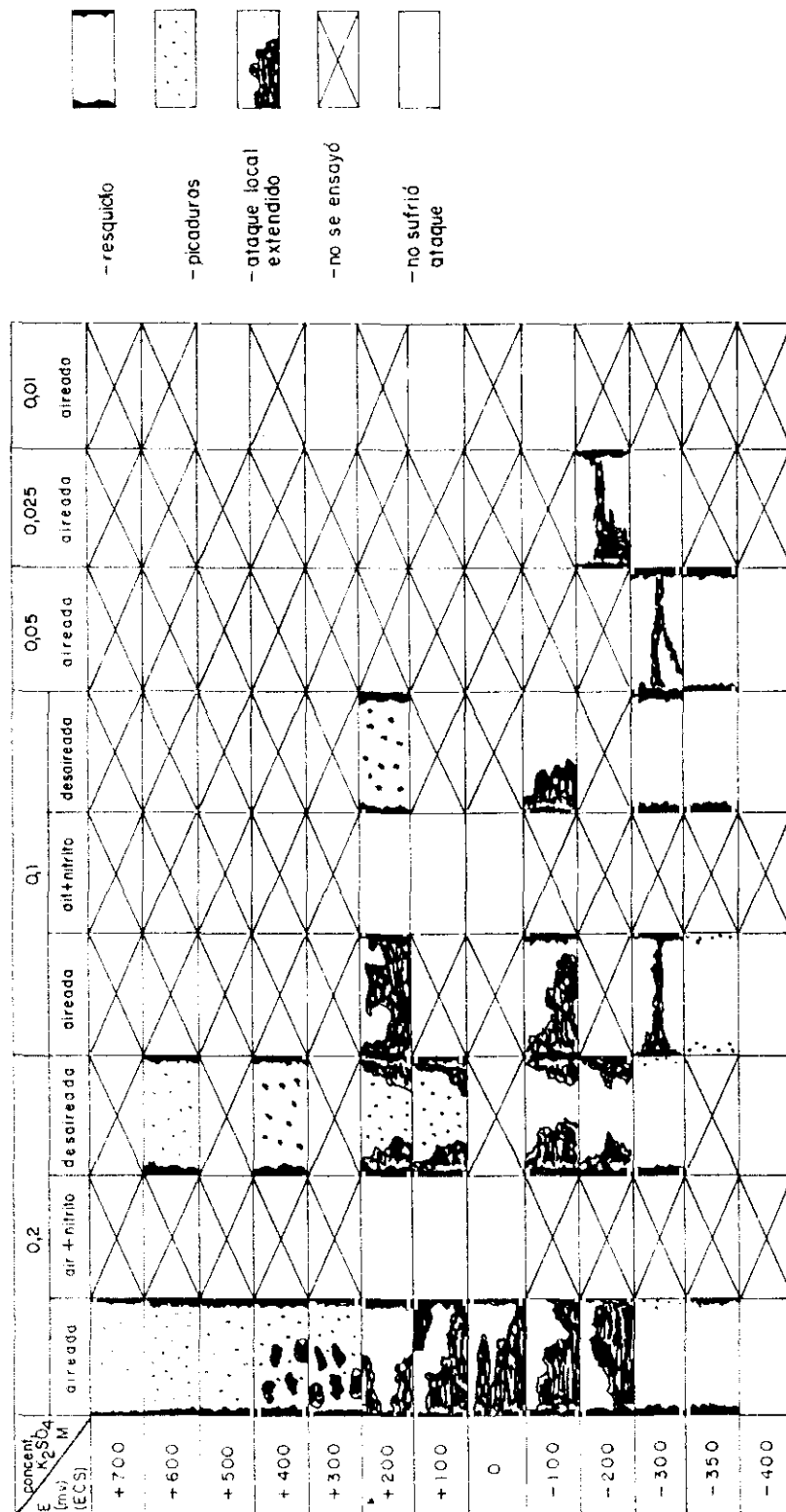


Figura 134.- Representación del tipo de ataque en función del potencial.

- c) A potenciales superiores que +300 mV (ECS), decrece el número y tamaño de las picaduras y probablemente desaparece a potenciales más positivos que +700 mV (ECS) donde ya prácticamente son inapreciables, aunque no se ha seguido ensayando a partir de esos valores.

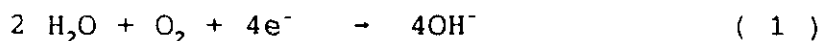
Como conclusión general se plantea que, la presencia del ión sulfato en la fase acuosa del hormigón tiende a producir ataques localizados (picaduras o resquicio) sobre las armaduras de pretensado, de forma similar a lo que se describe para todos los aniones de ácidos fuertes entre los que se encuentra el anión  $\text{SO}_4^{=}$  y el  $\text{Cl}^-$ .

Con la figura 134 se ha pretendido resumir graficamente los diferentes tipos y distribución del ataque que tiene lugar sobre un acero pretensado en medio alcalino con sulfatos. La extensión del ataque localizado varia no sólo en función de la concentración de sulfatos, sino también en función del contenido en oxígeno y agitación del medio.

Un primer efecto consecuencia de la convección no homogénea que se crea por el burbujeo de nitrógeno para desairear la disolución, es que se tiende a generar menor extensión del ataque localizado, favoreciendo la aparición de picaduras junto con el ataque en resquicio.

Si la desaireación y convección fueran muy intensas y homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie ensayada, el ataque podría no llegar a iniciarse, como se comprobó en aquellos ensayos de tracción lenta en los que se lograron dichas condiciones, independientemente del contenido en sulfatos y del potencial de trabajo.

Este hecho implicaría la necesidad de un contenido mínimo en oxígeno para iniciar la corrosión ya señalado por otros autores (272), puesto que en un medio tan alcalino la reacción catódica mas viable es la tradicionalmente definida para estos sistemas:



consumiendo inicialmente el poco oxígeno presente y deteniéndose el proceso de ataque.

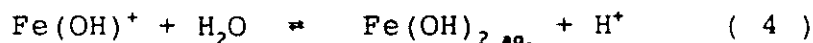
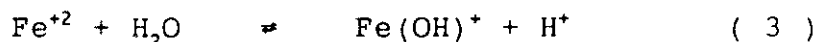
Ahora bien, cuando la capa pasiva sufre una ruptura local y las condiciones electroquímicas son tales que impiden la repasivación de la misma, la propagación del ataque va a depender no sólo del contenido en oxígeno del medio, que permitiría que el ataque se extendiera sobre la superficie de la armadura, sino que además a medida que va penetrando en el acero cambian las condiciones químicas en el fondo de la picadura o resquicio.



El proceso de corrosión seguiría entonces los siguientes pasos:



El  $\text{Fe}^{+2}$  se hidroliza muy fácilmente a través de los siguientes equilibrios:



La hidrólisis del  $\text{Fe}^{+2}$  conduciría a una acidificación también local del medio. Se produciría entonces difusión del  $\text{Fe}(\text{OH})_2_{\text{aq.}}$  y del  $\text{H}^+$  hacia la disolución y si el potencial de trabajo lo permitiera podría tener lugar la siguiente reacción catódica:



lo que llevaría a agotar la acidez y alcalinizar la disolución.

Para mantener la acidificación en el fondo de la picadura habría que estar por encima del  $E_{\text{corr}}$  que genera la disolución ácida en esa región del metal, cuyo pH algunos autores lo estiman comprendido entre 2.5 - 3 independientemente del pH exterior de la disolución agresiva (84), y que en el caso de los sulfatos en una disolución 0.5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se sitúa en -410 mV. Valores similares a éste se han medido en la disolución problema aquí estudiada (0.2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) a dichos pHs ácidos, y es precisamente por encima de dicho valor de potencial, cuando las disoluciones alcalinas con sulfato favorecen el inicio de la corrosión localizada.

Si como postula Galvele (30) este fenómeno de acidificación tiene lugar en el caso del acero pretensado en un medio alcalino con sulfatos, el papel del ión agresivo en la picadura sería el de electrolito soporte ya que se trataría de un ácido fuerte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el cambio brusco del pH se produciría en las primeras etapas de inicio de la picadura, esto tendría lugar únicamente en regiones muy locales de la armadura, como pueden ser aquellas de una simple falla en la película pasivante.

Por tanto, las regiones de potenciales donde podría estar mas favorecido un fenómeno de acidificación localizada, en el caso de una disolución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sat + 0.2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en contacto con acero pretensado sería en la región entre -300 y +200 mV (ECS),

ya que esta dió la mayor actividad ( intensidades entre 3 - 4 mA/cm<sup>2</sup> ), que podrían ser suficientes para que se alcanzaran los requisitos propuestos por Galvele (30)(84) de  $X.i = 5.10^{-5}$  A/cm a pH > 12 como valor máximo que no implica la precipitación de Fe(OH)<sub>2</sub>, hecho que induciría el mantenimiento del proceso de acidificación, y sustituyendo dichos valores en la ecuación, la máxima profundidad de picadura alcanzada sería entonces aproximadamente de 0.16 mm.

La manifestación experimental de que un fenómeno de acidificación localizada está teniendo lugar en el sistema aquí estudiado no es un hecho de fácil comprobación experimental, y únicamente fenómenos como la observación del desprendimiento de burbujas que se detectaron a potenciales tan anódicos como: -100 ó 0 mV (ECS) (similar a lo representado en la figura 135), no tendrían otra explicación que la coexistencia de una reacción catódica del tipo a la definida en la ecuación (5), ya anteriormente determinado por otros autores (272), donde una vez iniciado el ataque local se registran intensidades de corriente superiores a la  $I_{lim}$  aportada por la difusión del oxígeno.

Sin embargo, no todo el H generado tiene porque intervenir en una reacción de reducción, el hecho estará más o menos favorecido, como ya se ha comentado, en función del potencial de ensayo, también parte podría difundir hacia el interior del metal, este hecho sólo es observable si a su vez se produce un fenómeno de fragilización en el acero, como el detectado para este sistema en dicha región de potenciales, efecto sobre el que en el apartado correspondiente se dará una explicación más detallada.

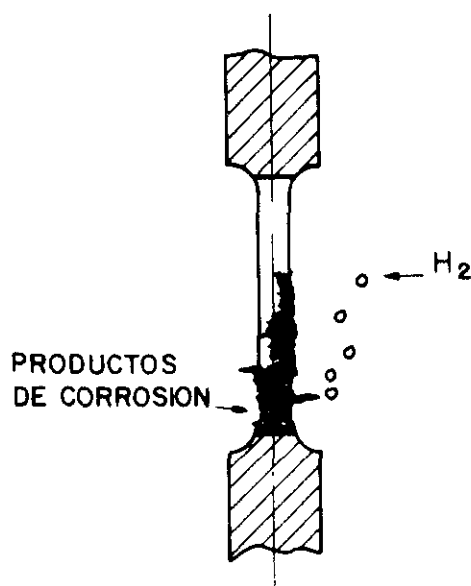


Figura 135.- Esquema de productos de corrosión y desprendimiento de burbujas en aceros ensayados a tracción lenta a determinados potenciales.

## V.5 EFECTO INHIBIDOR DEL $\text{NO}_2^-$ FRENTE A LA CORROSION DEL ACERO PRETENSADO EN LOS MEDIOS AGRESIVOS ESTUDIADOS.

Hasta ahora se ha prestado atención a la corrosión activa de las armaduras para pretensado en presencia de aniones agresivos específicos, dedicando especial atención a la cinética y morfología del ataque. Con el presente apartado, se quiere analizar el efecto que sobre dicha corrosión tiene la presencia simultánea del nitrito y el anión responsable del estado activo.

El nitrito ya se había manifestado en estudios previos como un inhibidor eficiente contra la corrosión de armaduras corrugadas, pero muy poco se ha hecho en el caso de las armaduras para pretensado, que es el tema aquí abordado. En esta ocasión se ha podido comprobar de nuevo su eficacia, ya sea inhibiendo totalmente o reduciendo la cinética del proceso. Se ha manifestado como un anión capaz de contrarrestar la acción agresiva de una disolución diluida de  $\text{HCO}_3^-$  (medio neutro) y del anión sulfato en medio alcalino.

Tanto los potenciales de corrosión registrados a lo largo de los ensayos como la velocidad de corrosión, detectan este efecto inhibidor, de forma que las proporciones aquí empleadas hacen sugerir la necesidad de una relación  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{NO}_2^-] = 1$  y  $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{NO}_2^-] = 2$  mínima para que la inhibición sea completa.

Sin embargo la acción inhibidora del nitrito en estos medios no llega a ponerse de manifiesto en las curvas de polarización. Si se hace una observación detallada y comparativa, se aprecia que apenas hay diferencias significativas respecto de la ausencia de nitrito, pudiéndose aplicar por tanto la misma explicación que la ya aportada en los apartados V.3 y V.4 para ambos medios agresivos.

Quizás una explicación viable sea el que dado el tiempo de duración del ensayo, este es insuficiente para que se manifieste su efecto inhibidor y llevar a alguna alteración en el tipo de productos de corrosión resultantes del proceso en cada medio.

Por el contrario las curvas intensiostáticas, sí permiten confirmar la acción inhibidora establecida por los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  medidos. La duración del ensayo y las bajas intensidades registradas solo pueden explicarse si predomina la acción inhibidora del nitrito frente a la del agresivo, en este caso el sulfato.

El hecho de que la armadura se pase y esta capa sea lo suficientemente estable e independiente del potencial, lleva a que determinados procesos catódicos como la reducción del hidrógeno a los que conduciría la corrosión en estos medios

agresivos, dejarían de tener lugar o importancia, para dar paso a otros como podría ser la propia reducción del  $\text{NO}_2^-$ .

Sin embargo no se puede afirmar que los componentes resultantes de la nueva reacción catódica tras reducir la corrosión activa, no condujeran a otros efectos, como podría ser la fragilización del material, aunque como luego se comentará esto no se ha puesto de manifiesto con los ensayos de CBT realizados en este trabajo.

#### **V.6 VIABILIDAD DEL EMPLEO DE LA TECNICA DE TRACCION LENTA PARA LOS ESTUDIOS SOBRE CBT EN PROBETAS CILINDRICAS DE ACERO PRETENSADO.**

Aunque los fallos atribuidos a causas de corrosión bajo tensión en estructuras de hormigón armado pre o postensado no son muy numerosos, al menos en los últimos 30 años, puede que en parte debido a las mejoras de calidad en los materiales empleados (acero y hormigón) y a su puesta en obra, el problema sigue estando latente y aún sin resolver el origen y propagación del fallo.

Por otro lado, puede ocurrir que el tiempo que tarde en producirse sea tan prolongado que incluso supere el de vida útil estimada para la estructura, pasando así desapercibido, o puede que el fallo quede enmascarado dentro del propio proceso de corrosión.

Cuando el fallo ha sido claramente identificable y se ha producido dentro del tiempo de vida útil, las dificultades para poder afrontar su estudio a nivel de laboratorio han sido y son numerosas. El primer problema radica en la selección del método de ensayo, ya que la elección de uno u otro estará en relación cercana con los objetivos que se planteen en cada caso particular.

Puesto que uno de los objetivos del presente trabajo de investigación en la temática de corrosión bajo tensión del acero pretensado, fue ahondar en el estudio sobre los posibles mecanismos que conducen a fallos frágiles en este material, se decidió que los ensayos de tracción lenta eran los más adecuados, sin dejar de ser conscientes de que los ensayos que emplean una deformación total constante son probablemente los más realistas, y los ensayos a carga constante pueden simular más aproximadamente el fallo real con tensiones aplicadas similares a las de trabajo de una estructura, a pesar de que también estos métodos tienen sus limitaciones (tiempo de rotura, reproducibilidad del nivel de tensiones, etc.)

La propiedad más significativa de los ensayos de tracción lenta es la propia velocidad de tracción empleada, sin embargo en muchas ocasiones se ha dicho que si es muy rápida puede conducir a un fallo dúctil del material, por no dejar el tiempo suficiente para que el medio corrosivo actúe. En este trabajo la velocidad de tracción ha sido uno de los parámetros a considerar, y se ha visto que son necesarias en general velocidades de tracción muy lentas para resaltar fenómenos de fragilización del material.

Así velocidades de tracción que se diferencian en un orden de magnitud (entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$   $\text{seg}^{-1}$ , son las estudiadas en la presente memoria. Los resultados que se presentan en la figura 113), han conducido, aún bajo condiciones ambientales similares (potencial y medio agresivo), a fallos dúctiles cuando se empleó la velocidad de  $10^{-7}$  que resultaron frágiles en la velocidad más lenta ( $10^{-6}$ ). Este efecto ya se encontró en trabajos previos aunque en medios agresivos significativamente distintos (269) (255) (198).

Como interpretación a estos hechos, decir que el tiempo de duración del ensayo debe tener una incidencia fundamental al dejar que el medio agresivo actúe, porque probablemente, como se desarrollará en un apartado posterior, el fallo por corrosión bajo tensión es consecuencia directa del propio proceso electroquímico de corrosión.

No se puede afirmar, por otro lado, que velocidades aún más lentas de  $10^{-7}$  puedan intensificar el grado de fragilización del material. Además, el medio agresivo también puede tener su influencia, sin embargo no se ha comprobado con este trabajo, ya que en esta ocasión se trabajó en condiciones alcalinas y los resultados fueron similares a (269) en condiciones de pH neutras.

Con estos resultados fácilmente se interpreta el interés futuro de que con algunas de las circunstancias que han conducido a un fallo frágil, se realicen ensayos a carga constante o deformación constante, para confirmar la realidad agresiva del medio, ya que frecuentemente ocurre que la tracción lenta aplicada a muestras no pre-fisuradas conducen a fallos por corrosión bajo tensión, mientras que en otros métodos no.

También la elección del tipo de muestra se hizo pensando en los objetivos del estudio. Se eligieron muestras que aunque mecanizadas no fueran pre-fisuradas, ya que estas últimas presentan mayor utilidad, si lo que se pretende conocer mejor es la velocidad de propagación de las fisuras mediante la mecánica de fractura.

El propio estado superficial de la probeta cilíndrica parece tener una marcada influencia en los resultados de iniciación de la fractura, puesto que claramente el proceso de corrosión al menos en las primeras etapas esta afectado. En esta ocasión para minimizar estos problemas, se mecanizaron las muestras y se trabajó siempre con superficies similares (mismo grado de pulido). Sin embargo sería interesante poder trabajar con superficies no preparadas, ya que una mayor o menor susceptibilidad a la fragilización de este material podría estar afectada si la microestructura varia entre la superficie exterior y el nucleo por el tratamiento al que se somete durante su fabricación (trefilado).

No se ha incluido tampoco en el estudio, la posibilidad de que el propio trefilado pudiera afectar a la fractura si se generan tensiones residuales en las propias superficies de ensayo, como asi plantean algunos autores (252), aunque no se descarta su posible efecto.

La elección de este tipo de muestra resultó ser la más adecuada, ya que se ha visto por los resultados obtenidos, que la aparición de un problema de corrosión bajo tensión en un acero pretensado surge como consecuencia del propio proceso corrosivo cuando se generan unas determinadas condiciones, según se explicará en el apartado V.8.

El hecho de que la etapa de iniciación que lleva a la propagación frágil de la fractura es dependiente del tiempo, tanto el estado superficial como el uso de muestras pre-fisuradas puede variarla sensiblemente. Esto explicaría el que al ser la incubación de la grieta dependiente no sólo de las condiciones de ensayo sino también del tiempo, distintas velocidades de tracción conduzcan a resultados diferentes. Probablemente problemas similares se habrían encontrado si se hubiera empleado cualquiera de los otros métodos.

Finalmente, en cuanto a los parámetros mecánicos elegidos para seguir la fractura, se considera que la información aportada por todos en conjunto, permite con bastante fiabilidad definir regiones de potencial donde el medio ambiente probablemente puede tener alguna incidencia en la fractura del material, de forma que unos han podido suplir las limitaciones de otros, así, cuando la reducción en área puede tener una disminución de sección importante debido al propio proceso de corrosión, el análisis de los demás como el  $\Delta\sigma$  o  $\Delta\epsilon$  (177) ha sido de gran ayuda, todo ello siempre avalado a través de las observaciones microscópicas de la fractura.

## V.7. LIMITACION DE LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS EMPLEADAS PARA PREDECIR LA CBT DE ARMADURAS PARA PRETENSADO.

Debido a la naturaleza electroquímica de la CBT, numerosos autores toman como referencia resultados de ensayos electroquímicos realizados previamente sobre el metal, con el objetivo de predeterminar las condiciones de los ensayos mecánicos, así como conocer posibles coincidencias e información que ayuden a interpretar los mecanismos que llevan a la fractura del acero.

Por otra parte, los resultados electroquímicos pueden ayudar a predecir un posible riesgo de fragilización, según sea el comportamiento del acero en el medio estudiado.

Entre los ensayos electroquímicos, el más habitualmente empleado es el trazado de las curvas potenciodinámicas, propuesto por Parkins (234). Otro es el registro de la caída de corriente al polarizar potencioestáticamente el metal (271), método que puede aplicarse al electrodo (metal) sometido a carga (246) ó sin aplicar carga (247). Finalmente un tercer método empleado es el de la elongación de electrodo, propuesto por Hoar (248).

En la presente Tesis Doctoral se ha pretendido conocer la influencia de las variables electroquímicas en el fenómeno de CBT del acero para pretensado, por lo que se escogieron dos métodos:

- a)- El método del trazado de curvas de polarización potenciodinámicas, y
  - b)- El registro de la caída de corriente sin tensionar la armadura, que se modificó aumentando el tiempo de ensayo hasta las 24 horas y el tipo de probeta a emplear.
- a) Respecto al trazado de las curvas de polarización a barrido rápido y lento, a pesar de que los resultados indican que no se cumplen al 100 % las condiciones necesarias propuestas por Parkins (234) para poder definir un rango de potenciales donde se pueda predecir cierta probabilidad a que el acero sufra CBT [  $\Delta I / I_l > 1000$  e  $I_r > 1 \text{ mA/cm}^2$ , ya que para el caso del medio neutro ( $\text{HCO}_3^-$ ) dieron  $\Delta I / I_l = 251$  e  $I_r = 5040 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  y en el medio alcalino :  $\Delta I / I_l = 20$  e  $I_r = 373 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ], sí fue posible delimitar unas regiones de potenciales en las cuales tiene lugar la coexistencia de zonas de cierta actividad con otras de cierta pasividad, sobretodo para el medio neutro (zona delimitada en la figura 136a) y de forma menos precisa para el alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  (figura 137a).

La elección de estas regiones a partir de los resultados electroquímicos, plantea que de existir riesgo potencial en el acero de sufrir CBT en los medios estudiados, éste puede ser más probable en las regiones de potenciales definidas según las curvas, entre -200 hasta +200 para el medio neutro y entre -750 hasta -500 para el alcalino.

Hay que destacar que en el medio alcalino, al ser muy diferentes de las condiciones consideradas como necesarias para el desarrollo de CBT, se descartaría la posibilidad de fragilización de este acero según la técnica del trazado de las curvas potenciodinámicas. Sin embargo, otros ensayos electroquímicos previamente realizados en este medio ( registro del potencial de corrosión y curvas potencioestáticas), dieron que en determinadas condiciones y después de un período de nucleación de la corrosión, se propiciaba en dicha región de potenciales, un ataque localizado, probablemente debido a la formación de productos de corrosión que no conducen a la repasivación del acero, tal como fué comentado anteriormente en el apartado V.4. Según algunos autores (266), en determinadas condiciones dicho ataque localizado si el material es susceptible puede llevar a fenómenos de fragilización.

Teniendo en cuenta trabajos realizados por algunos autores (264) donde no se detectaron indicios de CBT en las regiones de potenciales definidas mediante las curvas potenciodinámicas, se plantea que el que se cumpla las premisas propuestas por Parkins (  $\Delta I / I_1 > 1000$  e  $I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$  ) es una condición necesaria pero no suficiente, sino que más bien es una posible indicación de las condiciones experimentales donde se puede manifestar dicho fenómeno.

Según estos hechos, se estimó importante ensayar el acero de pretensado con la maquina de tracción lenta, en el rango de potenciales dado anteriormente, definido para este medio según las curvas potenciodinámicas, y verificar la existencia o no de CBT del acero de pretensado en dicha región.

- b) El otro método empleado, caída de corriente, fue modificado debido a que en los sistemas estudiados, sobretodo el alcalino con sulfatos, se requiere de un tiempo mínimo necesario para que se inicie el ataque por corrosión. Por lo que, un estudio de la velocidad de repasivación en los primeros minutos posterior a la polarización, forma en que se utiliza este método habitualmente, no daría suficiente información sobre el comportamiento futuro del acero.



Sin embargo, según los resultados obtenidos tanto para el medio neutro ( $\text{HCO}_3^-$ ) (figura 38) como para el alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  (figura 53), se aprecia un cambio de pendiente ( $\Delta I / \Delta t$ ) transcurrido un cierto tiempo de polarización, que es característico de un sistema donde se desarrolla un ataque localizado (245), aunque estudios (245) recientes han demostrado que no existe una velocidad de repasivación característica de un fenómeno de CBT.

La aplicación de este método "modificado", en esta ocasión ha permitido diferenciar entre regiones de potenciales donde ocurre una mayor actividad de corrosión (altas intensidades de corriente) y regiones de baja actividad (bajas intensidades de corriente), así como la zona de transición, hecho que se ha puesto de manifiesto en las figuras 136 b y 137 b (medio neutro y alcalino respectivamente).

Se destaca que las intensidades de corriente registradas en estado estacionario (24 horas de ensayo) en las regiones de mayor actividad, son significativamente superiores en el medio alcalino respecto del neutro, lo que explicaría el tipo de ataque encontrado: picaduras microscópicas en el neutro y para el alcalino resquicio y picaduras con ataque más intenso.

Comparando las regiones de potenciales seleccionadas con ambos métodos electroquímicos utilizados y la medida del factor ductilidad del acero ensayado a tracción lenta (para simplificar se considera el dato de la reducción de sección en la rotura % R.A.), se observa cómo el método de caída de corriente "modificado" es el que es capaz de proporcionar una información más fiable sobre los rangos de potenciales donde se obtuvieron indicios de CBT del acero para pretensado en los medios estudiados, como así se deduce de las figuras 136 y 137.

Este hecho se ha visto confirmado posteriormente al observar las superficies de fractura mediante el microscopio electrónico, ya que se encontraron (siempre que la observación fue posible por no estar atacada la superficie de fractura) zonas que por su aspecto parecen ser debidas a fenómenos de fragilización del acero pretensado.

El hecho de que el método del trazado de las curvas potenciodinámicas fuera menos acertado para predecir la región de potenciales donde es posible una susceptibilidad a la CBT del acero pretensado, sobretudo en presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$ , no le invalida como tal, numerosos han sido los trabajos (163) (247) (269) donde mediante su aplicación se han obtenido resultados satisfactorios y que le confirman como válido, aunque siempre ha estado asociado con aquellos sistemas donde el mecanismo que controla el proceso es por disolución anódica, según lo planteado por Parkins (247).

De forma indirecta se plantea, entonces, que para el acero pretensado en los medios estudiados puede no ser un mecanismo de disolución selectiva del metal el que controle el proceso que lleva a la rotura con fragilización, aunque esto se abordará con más detalle y profundidad en el apartado siguiente.

El método del registro de la respuesta en intensidad a potencial constante (modificado), es el que se ha manifestado como más apropiado para predecir la existencia o no de CBT, tanto en los medios neutros ( $\text{HCO}_3^-$ ) como en los alcalinos con  $\text{SO}_4^{2-}$ , en las condiciones aquí ensayadas. Sin embargo, la intensidad de corriente mínima necesaria para que ocurra la CBT no se ha podido precisar a partir de dicho método, ya que depende de varios factores, como tipo de medio agresivo y concentración del mismo, etc.

En los sistemas aquí considerados se ha encontrado que la corriente depende fundamentalmente del medio y concentración de agresivo, figuras 136b (neutro) y 137b (alcalino). Respecto de la concentración del agresivo, se ha visto que aceros ensayados a 0.1 M  $\text{SO}_4^{2-}$  en medio alcalino, a pesar de tener una respuesta en intensidad según los resultados de las curvas potenciostáticas (figura 58) similar al 0.2 M, no presentaron indicios de CBT en los ensayos mecánicos posteriores (figura 98).

Este hecho en la disolución de 0.1 M se explica porque las intensidades de corriente registradas en el transcurso del ensayo mecánico, que se dan en la figura 138, se mantuvieron muy bajas hasta la rotura del acero, no alcanzándose el mínimo de intensidad que se requiere para el inicio y desarrollo del proceso de corrosión. Este hecho posiblemente sea debido a que el tiempo necesario para el inicio del ataque es mayor al disminuir la concentración del agresivo en el medio, tal como se ha visto en un apartado V.4., lo que ha supuesto que a la velocidad de tracción empleada, la aparición de nueva superficie expuesta al medio agresivo ocurre por el estiramiento previo al inicio de la corrosión, sin llegar a lograr las condiciones electroquímicas idóneas para tener lugar un fenómeno de fragilización en el material.

Finalmente concluir este apartado diciendo que según los experimentos del presente trabajo de investigación, el empleo de técnicas electroquímicas para predecir posibles fallos por corrosión bajo tensión en el acero de pretensado no es posible con un 100 % de fiabilidad, sin embargo se propone como un método de gran utilidad para ayudar a delimitar la región de potenciales donde el fenómeno de fragilización puede ocurrir, y sobre todo se aportan los conocimientos electroquímicos básicos necesarios de cada sistema, para proponer el proceso a través del cual puede tener lugar el fenómeno de fragilización en el acero pretensado.

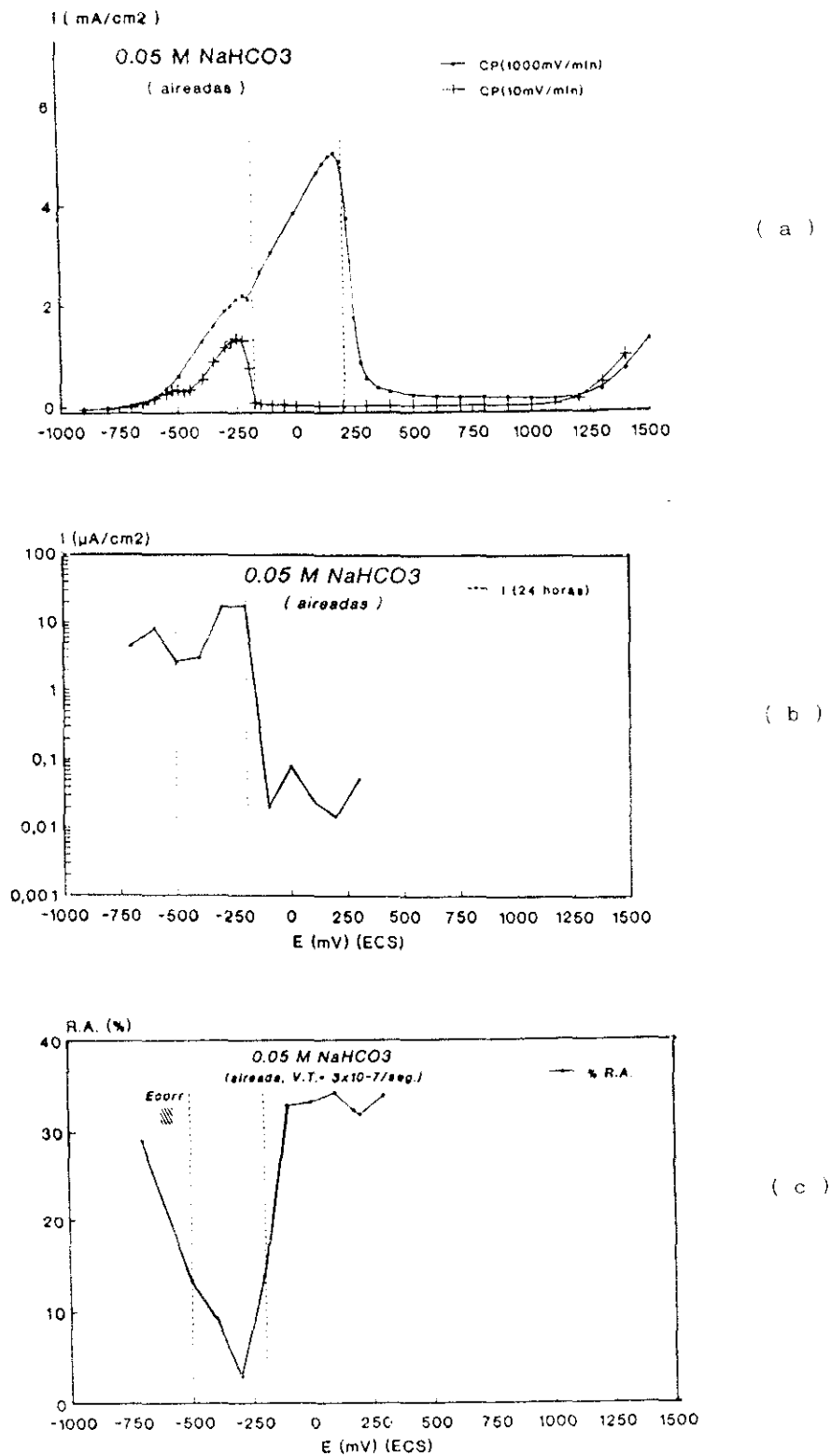
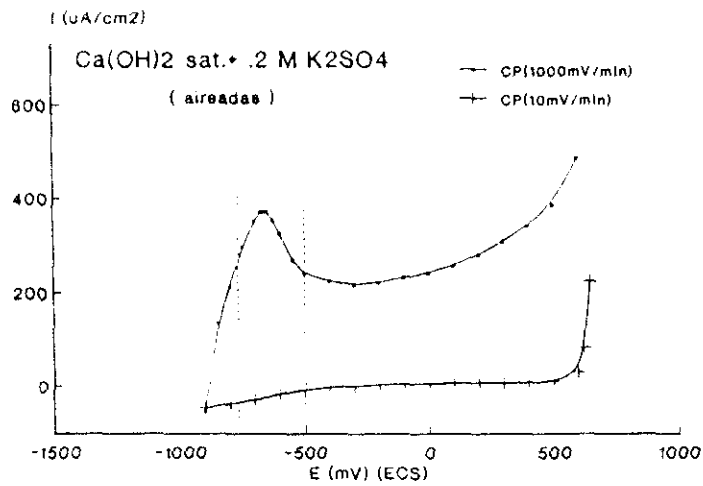
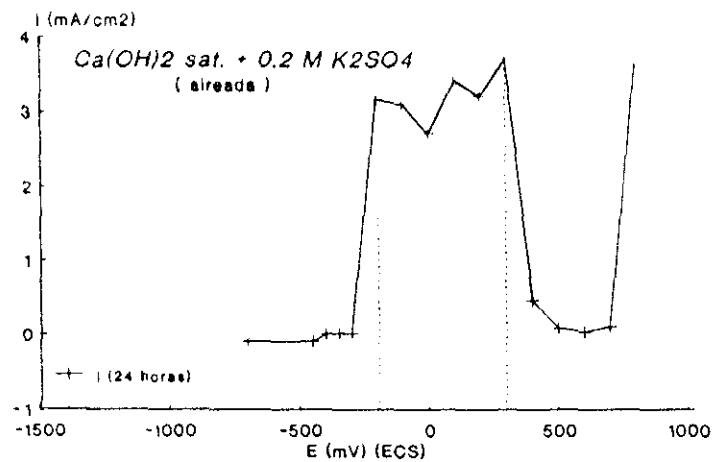


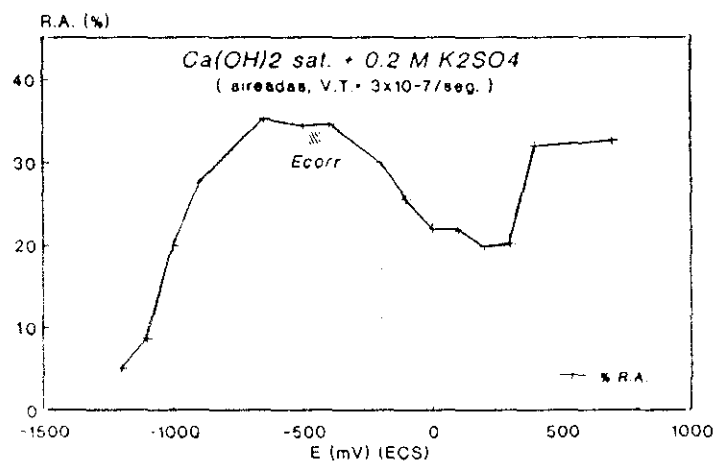
Figura 136.- Comparación resultados electroquímicos y ensayos de tracción lenta (% R.A.), para el medio neutro (0.05 M NaHCO<sub>3</sub>).



( a )



( b )



( c )

Figura 137.- Comparación resultados electroquímicos y ensayos de tracción lenta (%R.A.), para el medio alcalino (0.2 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ).

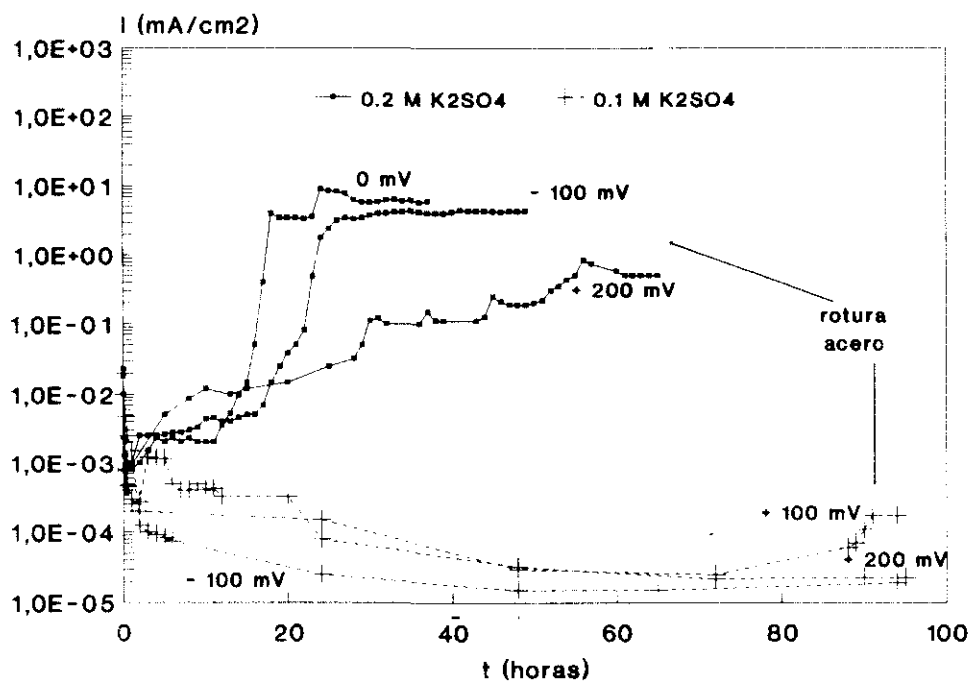


Figura 138.- Comparación de las densidades de corriente registradas durante el ensayo de tracción lenta en el medio alcalino con 0.1 y 0.2 M de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## V.8 PROCESO DE FRAGILIZACION PROPUESTO PARA EL ACERO DE PRETENSADO EN LOS MEDIOS ESTUDIADOS

La mayoría de los fallos ocurridos en estructuras pre o postensadas y atribuidos a Corrosión Bajo Tensión, se han asociado con defectos de proyectos o ejecución en obra y unas condiciones ambientales agresivas.

La observación posterior de la superficie de fractura del acero roto ha revelado la presencia de productos de corrosión, inicios de fisuración y picaduras, así como la presencia de agentes agresivos causantes de un proceso de corrosión importante. Lo cual ha impedido precisar si había ocurrido o no un fenómeno de fragilización sin correr un alto riesgo de error, así como conocer las causas y mecanismos que intervinieron en el proceso hasta la rotura del acero, generalmente debido a que la caracterización de la fractura se ha visto dificultada al estar atacada y contaminada con productos de corrosión.

Estos hechos han llevado a reproducir dichos fenómenos a escala de laboratorio bajo condiciones controladas que simulen lo más posible las condiciones ambientales que dan origen a este tipo de fallo. Sin embargo, la variedad de condiciones ambientales que son posibles en un hormigón hacen que los estudios en este campo sean difíciles, lo que unido al complejo mecanismo al que se asocia el proceso, conduce a que, hasta la fecha no se ha llegado a una comprensión del fenómeno de forma tal que se puedan justificar todos los aspectos relacionados con la rotura como consecuencia de un proceso de fragilización del acero de pretensado.

La literatura sobre el tema es numerosa y en determinados aspectos es confusa y contradictoria, así por ejemplo algunos autores (274) consideran que la disolución anódica localizada desempeña un papel secundario, ya que proporciona las condiciones electroquímicas favorables para la evolución del hidrógeno. Sin embargo, otros autores (275) argumentan que la acidificación del medio producida por la hidrólisis del metal no solamente facilita la evolución del hidrógeno, sino también al mismo tiempo incrementa la velocidad de disolución en el vértice de la fisura, y como resultado la fisuración se desarrolla fundamentalmente por un mecanismo de disolución anódica.

En la presente memoria se ha podido esclarecer la incidencia de los procesos mencionados anteriormente (disolución anódica y fragilización por hidrógeno) en las diferentes etapas que tiene lugar en la fragilización para el acero de pretensado en los medios y condiciones aquí ensayados.

En los medios estudiados se ha detectado la existencia de un fenómeno de fragilización del acero de pretensado, el cual depende fundamentalmente del potencial de ensayo (potencial dependiente) y difiere sensiblemente según el medio agresivo estudiado.

Así mismo, se han podido definir dos regiones de potenciales para cada uno de los sistemas estudiados donde tiene lugar la fragilización del acero de pretensado.

Una de ellas se encuentra en la zona de potenciales muy catódicos ( $< -900$  mV (ECS)), independiente del tipo de medio agresivo ensayado. Aunque en la presente Tesis Doctoral no se realizaron ensayos a estos potenciales en el medio neutro ( $\text{HCO}_3^-$ ), otros investigadores (269) han encontrado que el acero de pretensado ensayado en estas condiciones es susceptible de fragilizarse. En el caso de los medios alcalinos conteniendo  $\text{SO}_4^{2-}$  coincide con la definida por otros autores (165) (166).

La susceptibilidad a la corrosión bajo tensión en esta región de potenciales parece estar relacionada con la penetración del hidrógeno dentro del acero con la consecuente pérdida de ductilidad del mismo, al no depender del pH y encontrarse en la zona de inmunidad según el diagrama de Pourbaix.

Por otro lado, es precisamente a estos potenciales donde la principal reacción catódica que tiene lugar es la evolución del hidrógeno, además dicha reacción se intensifica cuanto más catódico sea el potencial de polarización y a su vez aumenta el efecto de fragilización. Este hecho ha sido constatado en el presente trabajo para el acero de pretensado ensayado en el caso particular de los medios alcalinos con  $\text{SO}_4^{2-}$  (figura 137c) y transcurre de forma similar a lo descrito por otros autores (280), donde plantean además la gran susceptibilidad de este tipo de acero a la fragilización por hidrógeno.

La morfología de la superficie de fractura que presentan los aceros ensayados bajo estas condiciones, tienen la apariencia característica de una rotura con fragilización por hidrógeno del material, tanto en su aspecto general (fotografía 54) como en la microestructura de la superficie de fractura (fotografía 61). Con el microscopio electrónico se observa que la rotura ha tenido lugar sin estricción y que aparecen zonas planas escalonadas que por su apariencia se asemeja a la forma de una hoja palminervada, similar a lo descrito por otros autores (165) para el mismo tipo de acero y condiciones de ensayo (potenciales catódicos  $\leq -900$  mV ECS).

La otra región donde se detectaron indicios de fragilización se sitúa en la zona anódica para cada uno de los sistemas estudiados, aunque en zonas sensiblemente diferentes, así para el caso del medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  está comprendida entre  $-500$  hasta  $-200$  mV y para el alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  desde  $-200$  hasta  $+300$  mV (ECS), tal como se aprecia en las figuras 136c y 137c (medios neutro y alcalino respectivamente).

En el caso del **medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$**  dicha región aparece a potenciales que concuerda con la formación de productos de corrosión de  $\text{Fe}^{2+}$ , como son la magnetita y el  $\text{FeCO}_3$ , el primero ha sido detectado en casos de fragilización real por algunos autores por lo que lo relacionan con la fragilización del acero (173) y el segundo según otros autores lleva a la formación de picaduras microscópicas (25).

En dicha región de potenciales se registra una cierta actividad de corrosión (según los resultados electroquímicos), sin embargo, el ataque localizado que tiene lugar sobre la superficie del acero es prácticamente inapreciable a simple vista. De hecho es mediante la observación al microscopio electrónico que se detectan picaduras microscópicas en la superficie lateral del acero, similar a lo encontrado por otros autores (25) al trabajar en el mismo medio.

El aspecto que presenta la superficie de fractura en esta región de potenciales es análogo a lo encontrado a potenciales muy catódicos. Teniendo en cuenta de que es precisamente en esta región, tal como se ha descrito en el apartado V.3., donde debido a las características del sistema es posible la presencia de una concentración dada de hidrógeno atómico, parece probable que en la rotura del acero de pretensado intervenga un proceso de fragilización por hidrógeno.

En el caso del **medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$**  dicha región tiene lugar a potenciales más anódicos, siempre por encima del potencial de ruptura (  $-400$  mV (ECS), potencial a partir del cual la repasivación se dificulta en este medio), detectándose un estado muy activo de corrosión y donde se aprecia un fuerte ataque localizado sobre la superficie del acero (según los resultados electroquímicos).

El aspecto que exhiben las superficies de fractura son similares a las encontradas en el medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  y a las obtenidas a potenciales muy catódicos, las cuales se relacionan también con un fenómeno de fragilización debido al hidrógeno atómico que se genera en el proceso de corrosión, tal como se comentó en el apartado V.4.

Según estos resultados, parece ser que la causa de la fragilización que finalmente puede conducir a la rotura del acero para pretensado, es la misma en ambos medios: la fragilización inducida por el hidrógeno atómico que se encuentra en la cercanía de la superficie metálica, mediante un proceso de adsorción, absorción y posterior difusión dentro de la red cristalina del acero, distorsionándola y alterando las propiedades mecánicas del mismo.



A pesar de lo prometedor de los resultados obtenidos con los ensayos realizados en el presente trabajo, no se puede decir que queda definitivamente esclarecido cómo tiene lugar el proceso de fragilización del material. Ya que el mecanismo seguido podría ser explicado por cualquiera de los propuestos por algunos autores y que se han descritos en la introducción. Lo que sí parece probable es que el proceso que conduce a la fisuración y finalmente a la fractura del acero pretensado, debe separarse en dos etapas: iniciación y propagación de la fisura. En la etapa de iniciación tiene una mayor influencia el tipo de medio agresivo ensayado, mientras que la causa de la propagación de la fisura debe ser la misma e independiente del medio estudiado.

En el proceso de iniciación del fenómeno de CBT para cada uno de los sistemas estudiados se destaca:

- En el medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$ , se observa como en la etapa inicial se dan las condiciones electroquímicas apropiadas donde tiene lugar, como ya se comentó en el apartado V.3., la generación de hidrógeno atómico ya sea por la posible reacción catódica (ecuación 5) o por la reacción de formación del complejo (ecuación 3), además también se propicia la formación de picaduras microscópicas. Lo que unido al hecho que estamos en presencia de un medio neutro donde ya existe una cierta concentración de H, trae como consecuencia una concentración considerable de hidrógeno atómico en las inmediaciones de la superficie metálica.

La confirmación que dicha concentración de H es suficiente para iniciar en lugares desprotegidos de la superficie del acero y posteriormente fisurar el material, lo da el hecho que se detectaron indicios de fragilización para el acero de pretensado ensayado en dichas condiciones, corroborado por la observación de la superficie de fractura mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), y de que dicha fractura es muy similar a la obtenida a potenciales catódicos donde la rotura es debida al hidrógeno.

- En el medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ , se observa como al darse las condiciones electroquímicas idóneas se desarrolla un fuerte ataque localizado por picaduras y/o resquicio, relacionado con una gran actividad de corrosión. Esto probablemente sea debido, como ya se comentó en el apartado V.4., a que la película que se forma sobre la superficie del acero en este medio y condiciones es poco protectora.

Estos valores altos de intensidad de corriente permitirían alcanzar y mantener las condiciones necesarias suficientes ( $x \cdot i > 10^{-6} \text{ A/cm}$ ), para que en el fondo de la fisura se alcance un nivel de acidificación tal que impida la

repasivación de la misma y se genere hidrógeno atómico como consecuencia de la hidrólisis del metal, en concordancia con lo planteado por la teoría de acidificación localizada.

Los resultados obtenidos en este trabajo para el acero de pretensado ensayado en estas condiciones donde se detectaron indicios de fragilización, avalan la hipótesis de que un fenómeno de acidificación localizada tiene lugar en este sistema con la posible existencia de una reacción catódica de reducción de hidrógeno en el interior de la picadura. Lo más probable es que no todo el hidrógeno atómico intervenga en la reacción de reducción, sino que parte de él difunda hacia el interior del material fragilizándolo.

Estos hechos estarían de acuerdo con lo explicado por otros autores, los cuales plantean que un ataque localizado puede favorecer la aparición de un fenómeno de corrosión bajo tensión, tanto para la corrosión por picaduras (265) como por resquebraje (266).

A diferencia del medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  donde por sus características propias existe ya una determinada concentración de  $\text{H}^+$ , en las condiciones de ensayo donde se detectaron indicios de fragilización. En el medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  tienen que darse las condiciones electroquímicas idóneas para que se propicie un fuerte ataque localizado sobre la superficie del acero de pretensado, y de esta forma el hidrógeno atómico se genera como consecuencia de la acidificación localizada en el vértice de la fisura. Este hecho dificulta la aparición de un fenómeno de fragilización en condiciones alcalinas, ya que no todos los ataques localizados tienen porqué conducir a una fragilización del material.

Respecto de la **etapa de propagación de la fisura** se tiene que una vez iniciado el proceso de CBT y al mantenerse las condiciones electroquímicas apropiadas, se alcanza un cierto nivel de concentración de hidrógeno atómico en las inmediaciones del vértice de la fisura, aunque de forma diferente para cada uno de los sistemas estudiados (neutro y alcalino), lo que favorece la posterior difusión del mismo hacia el interior de la red cristalina del acero.

Este hecho, unido a la similitud que exhiben las superficies de fractura ensayadas en estas condiciones y las obtenidas a potenciales muy catódicos, hacen pensar que el mecanismo fundamental en la etapa de propagación que llevó a la rotura del acero de pretensado en los medios estudiados, ha sido un proceso de **fragilización por hidrógeno**.

Esto confirma lo obtenido por otros autores que atribuyen la fragilización del acero de pretensado como consecuencia del hidrógeno atómico que difunde dentro del material, tanto en un medio alcalino (165) donde además de la similitud en la morfología de las superficies de fracturas, determinan velocidades de propagación iguales a las obtenidas en la región catódica de potenciales y en los medios neutros (177) donde además obtienen una mayor absorción del hidrógeno atómico en la zona de actividad/pasividad con la consecuente pérdida de ductilidad del material.

Lo más probable es que el H generado en las inmediaciones del vértice de la fisura sea adsorbido sobre las paredes de la misma, posteriormente se absorba y finalmente difunda a través de la red cristalina del acero hacia el interior del mismo conllevando a la fragilización del material. Este proceso se encuentra favorecido en el caso del acero de pretensado tal como ha sido demostrado por otros autores, ya que por un lado se encuentra sometido a una tensión mecánica y la red cristalina se dilata aumentando la concentración de hidrógeno en los lugares de máxima tensión triaxial (281), y por otro lado se ha determinado que dicho material presenta una mayor susceptibilidad frente a la fragilización (273) (280).

Es conocido que la temperatura tiene incidencia en el fenómeno de la corrosión bajo tensión de los materiales. En la figura 139 se muestra, según los resultados obtenidos por otros autores (175) (141), como un incremento de la temperatura aumenta la velocidad de propagación de la fisura (VPF), y que los altos valores de velocidad de propagación que se obtiene a bajas temperaturas (  $< 60^{\circ}\text{C}$  ) son debidos a la fragilización por hidrógeno.

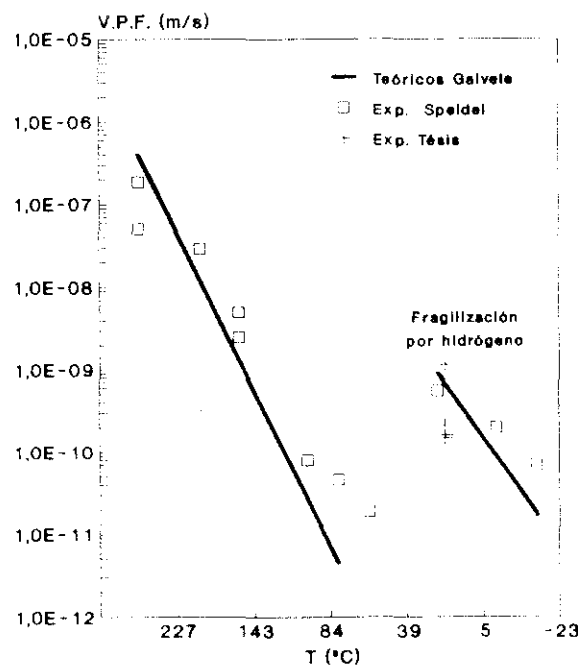


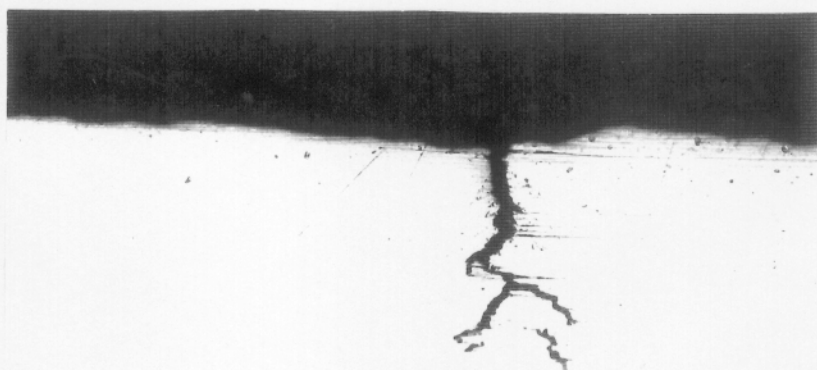
Figura 139.- Efecto de la temperatura en la velocidad de propagación de las fisuras (V.P.F.).

La velocidad de propagación de fisura se ha determinado para los casos presentados en las fotografías 44, 45, 46 y 47, que corresponden con los aceros ensayados en las disoluciones de 0.05 M de bicarbonato a -500, -400, -300 y -200 mV (ECS) respectivamente y a temperatura ambiente en el rango de 15 a 25°C.

Los valores obtenidos de velocidad de propagación de fisura se dan en la tabla XIX y se han representado en la figura 139, donde se observa una buena concordancia con los valores experimentales encontrados por Speidel y colaboradores (141), y los teóricos predichos por Galvele (175) aplicando la teoría de movilidad superficial y asumiendo la formación de magnetita sobre la superficie del acero. En la fotografía 83 se presenta, para el caso del acero ensayado a - 300 mV, el aspecto de una fisura secundaria cercana a la superficie de rotura del acero.

Tabla XIX

Medio agresivo	E (mV) (ECS)	Tamaño fisura (mm)	tiempo rotura (seg)	Vel.Pro.Fis. (V.P.F.) (m/seg)
0.05 M $\text{HCO}_3^-$	-200	0.034	226800	$1.51 \times 10^{-10}$
0.05 M $\text{HCO}_3^-$	-300	0.15	129600	$1.15 \times 10^{-9}$
0.05 M $\text{HCO}_3^-$	-400	0.048	226800	$2.09 \times 10^{-10}$
0.05 M $\text{HCO}_3^-$	-500	0.048	291600	$1.63 \times 10^{-10}$



Fotografía nº 84.- Fisura secundaria para el acero ensayado a - 300 mV en una disolución de 0.05 M  $\text{NaHCO}_3$ .

En la figura 140 se representa a modo de resumen un esquema del modelo propuesto para el proceso de fragilización del acero de pretensado en los medios estudiados.

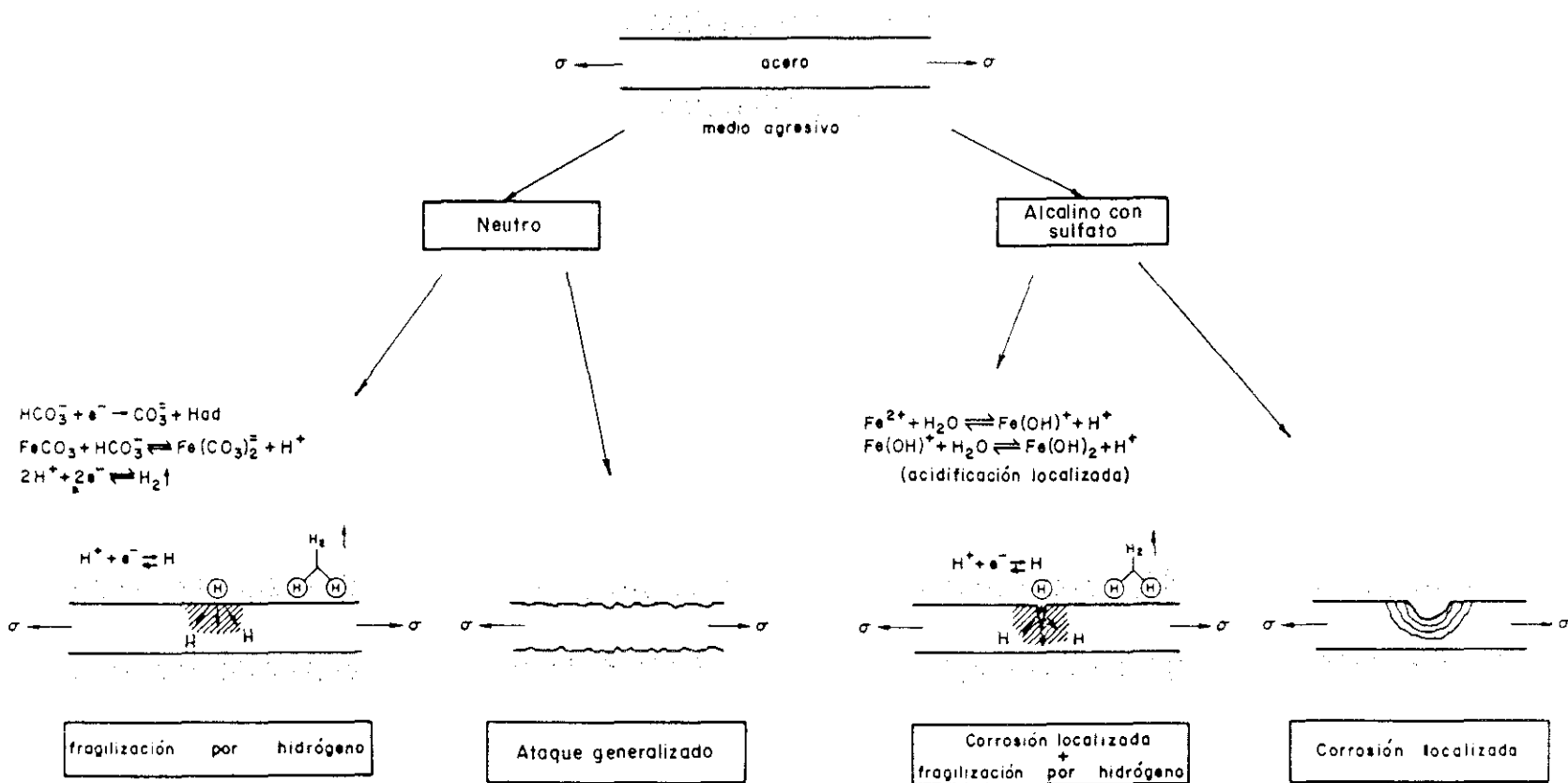


Figura 140.- Esquema del proceso de fragilización propuesto para el acero de pretensado.

## V.9. INFLUENCIA DE VARIABLES QUE AFECTAN AL PROCESO DE CORROSION EN LA FRAGILIZACION DEL ACERO PRETENSADO.

En la presente memoria, además de estudiar la influencia del medio y del potencial, se ha comprobado la incidencia de determinadas variables que afectan el proceso de corrosión bajo tensión para el acero de pretensado, como puede ser el contenido en oxígeno y convección del medio y la adición de  $\text{NO}_2^-$  como inhibidor de la corrosión.

### 1) Importancia del contenido en oxígeno y convección del medio en el proceso de fragilización.

En los medios alcalinos con  $\text{SO}_4^{2-}$  se ha determinado que el contenido en oxígeno desempeña un papel importante en el inicio del proceso de corrosión. Cuando se realiza una desaireación acompañada de convección intensa distribuida homogéneamente sobre la superficie del acero, se inhibe totalmente el ataque por corrosión, tal como se comprobó en los ensayos de tracción lenta donde se lograron dichas condiciones y además la rotura del material ocurrió por un mecanismo de fractura dúctil.

Parece ser según plantean por otros autores (272), que es necesario un contenido mínimo de oxígeno cuando no se trabaja bajo condiciones potencioestáticas para que se inicie el proceso de corrosión, consumiéndose el que inicialmente puede estar presente en el proceso de formación de la capa pasiva.

Ahora bien, cuando la desaireación y convección no está homogéneamente distribuida, se propicia un ataque muy localizado (pila de aireación diferencial) que lleva más fácilmente a la fractura frágil del acero. Es con estas condiciones de ensayo donde mejor se observa que el inicio del fenómeno de CBT se favorece como consecuencia de un ataque localizado (corrosión en resquicio), debido fundamentalmente a un mecanismo de disolución anódica, ya que se desencadena un fuerte ataque de corrosión en una zona de la región de labios de corte (interfase resina-acero) según se observa de la fotografía 78, y donde convergen las grietas radiales de la superficie de fractura que indican el inicio de la fisura.

Además, es también en estas condiciones de ensayo donde se pone de manifiesto más claramente la fragilización del material como consecuencia del hidrógeno atómico, ya que se observaron la existencia de zonas frágiles hacia el interior del acero, tal como se puede observar en las

fotografías 80 y 81. Se deben estar favoreciendo en estas circunstancias las condiciones que conducen a una acidificación localizada.

Finalmente, cuando se trabajo en condiciones de suficiente acceso de oxígeno y sin convección del medio, la aparición de fractura frágil se encuentra menos favorecida que en el caso anterior. Esto probablemente se deba a la mayor extensión del ataque localizado que tiene lugar en esta condiciones de ensayo y menor probabilidad de acidificación.

En todas las situaciones descritas anteriormente, se ha encontrado que la aparición o no de un fenómeno de fragilización del acero de pretensado es potencial dependiente, al ser realizados los ensayos potencioestáticamente en un amplio rango de potenciales.

**En el medio neutro ( $\text{HCO}_3^-$ )** no se ha trabajado en condiciones desaireadas, sólo se han ensayado en condiciones de suficiente acceso de oxígeno donde se detectaron indicios de fragilización para el acero de pretensado. En los estudios realizados por otros investigadores (21)(269) han encontrado que el acero de pretensado no es susceptible de sufrir fragilización en condiciones desaireadas y con agitación, y que sin embargo, dicho fenómeno se propicia al ensayar en condiciones aireadas, debido a que la agitación del medio inhibe el inicio de la corrosión y la localización del ataque, y a que dadas las concentraciones de  $\text{H}^+$  ya presente en los medios carbonatados y de  $\text{HCO}_3^-$  permitirían desde el inicio que tuviera lugar la reacción catódica de reducción del hidrógeno.

Por lo tanto, si en el medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  era necesario un contenido mínimo de oxígeno para el inicio del ataque localizado y alcanzar las condiciones electroquímicas en el interior de la fisura, de forma tal que tenga lugar un fenómeno de acidificación en el vértice de la misma y generar hidrógeno atómico. En los medios neutros con  $\text{HCO}_3^-$  este hecho no es indispensable, ya que como se comentó en el apartado V.3. existe de por sí una concentración dada de  $\text{H}^+$ , lo que probablemente podría llevar a un fenómeno de fragilización del acero de pretensado al difundir el hidrógeno atómico hacia el interior del material. Una comprobación de esto último sería posible si se ensayara el acero de pretensado en los medios neutros con  $\text{HCO}_3^-$ , en condiciones de una desaireación y convección del medio distribuida homogéneamente, en la región de potenciales donde se detectó indicios de fragilización en condiciones de suficiente acceso de oxígeno.

2) Acción del  $\text{NO}_2^-$  en el proceso de aparición de un fenómeno de fragilización en el acero de pretensado.

En el presente trabajo, además de verificar la eficiencia del nitrito como inhibidor en el proceso de corrosión, tanto en los medios neutros con  $\text{HCO}_3^-$  como en los alcalinos con  $\text{SO}_4^{2-}$ , se ha estudiado el efecto de éste frente a la fragilización del acero de pretensado en dichos medios.

De los resultados obtenidos en los ensayos a tracción lenta y en la posterior observación de las superficies de fractura mediante el microscopio electrónico, se obtiene que una adición de 0.05M de  $\text{NO}_2^-$  es eficaz desde el punto de vista de inhibir el fenómeno de CBT en el acero de pretensado, tanto si el agresivo es el  $\text{HCO}_3^-$  (medio neutro) como si es el  $\text{SO}_4^{2-}$  (medio alcalino).

Posiblemente la eficacia del nitrito en estos medios se encuentra relacionado fundamentalmente a la etapa de iniciación del proceso de fragilización, inhibiendo la aparición y desarrollo del ataque localizado sobre la superficie del acero de pretensado ensayado, tal como se apreció en los ensayos de tracción lenta. Este fenómeno se debe fundamentalmente según lo planteado por algunos autores (184)(189), a que el ión  $\text{NO}_2^-$  solamente se consume mediante una oxidación química de los iones ferrosos dando lugar a la formación de una película protectora de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en los lugares donde previamente había ocurrido la ruptura de la capa pasiva.

Parece ser, que los componentes de la nueva reacción catódica (reducción del  $\text{NO}_2^-$ ) que tiene lugar en presencia de nitrito no tienen una incidencia perjudicial, al menos en las condiciones aquí ensayadas, ya que los aceros de pretensado ensayados a tracción lenta en ambos medios (neutro con  $\text{HCO}_3^-$  y alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ ) no manifestaron indicios de fragilización y exhibieron una fractura de tipo dúctil.

Los resultados obtenidos corroboran los obtenidos por otros investigadores (196) que encuentran que el nitrito es un inhibidor eficaz para prevenir el agrietamiento y sugieren de forma general que los compuestos que favorecen la formación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son probablemente los más efectivos frente a un fenómeno de CBT.



#### V.10. CONSECUENCIAS DE LA INVESTIGACION EN LA CBT DE ESTRUCTURAS DE HORMIGON PRE O POSTENSADAS.

Hasta la fecha se dispone de bastante información sobre fallos ocurridos en estructuras de hormigón pre o postensadas atribuidos a corrosión bajo tensión. Ejemplo de ello lo tenemos en los casos ocurridos en las tuberías de hormigón pretensado de conducción de agua (144), forjados pretensado en aparcamiento, estructuras pretensadas de puentes (263), depósitos de agua, etc.

La mayoría de estos accidentes se encuentran asociado con hormigones de mala calidad, espesores de recubrimiento insuficientes, errores en detalles de proyecto, ejecución en obra defectuosa, falta de protección de los tendones, utilización de materiales inadecuados, escaso mantenimiento, así como la presencia de un agente agresivo ( $\text{CO}_2$ , humedad,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.) en las cercanías del elemento estructural que desencadena el proceso.

El análisis posterior de los fallos lleva a pensar, en opinión de los investigadores que lo realizaron, a que las roturas ocurren como consecuencia de que el acero de pretensado entra en contacto con el medio agresivo desencadenando un ataque por corrosión generalizada y por picaduras, favoreciendo esto último la localización del proceso de fisuración, y donde el hidrógeno liberado del propio proceso de corrosión participa en la rotura del material mediante fragilización.

En la mayoría de los casos, la observación de las superficies de fractura obtenidas se ha visto dificultada debido al ataque posterior de la misma y a los productos de corrosión que enmascaran los detalles característicos del tipo de fractura que ha tenido lugar.

Aunque no existe una opinión generalizada respecto de las causas y mecanismos que participan en la rotura del acero de pretensado, como consecuencia de un fenómeno de fragilización, algunos autores (282) (263) han asociado la etapa inicial del proceso fundamentalmente como consecuencia de un fenómeno de disolución anódica y al hidrógeno generado en las reacciones de corrosión como el principal responsable de la propagación de la fisura, opinión compartida también por otros autores (148) (165) (269) (185) (259).

De los resultados obtenidos en esta memoria se ha podido comprobar que efectivamente un proceso activo de corrosión del metal interviene en la etapa previa a la fragilización del material, también se ha caracterizado el tipo de ataque que tiene lugar sobre la superficie del acero de pretensado y su incidencia en el fenómeno de CBT, tanto para el medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  como para el alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ , y además cuales son las condiciones electroquímicas idóneas donde se ha detectado una mayor susceptibilidad al fenómeno de fragilización.

Fundamentalmente se ha esclarecido las posibles causas de formación de hidrógeno atómico que tiene lugar en la etapa de iniciación sobre la superficie del acero de pretensado, y son diferentes en dependencia del medio estudiado, como ya se había comentado en el apartado V.8., lo cual proporciona una concentración dada de H que facilita su posterior difusión hacia el interior del material en la etapa de propagación de la fisura que lleva a la rotura del acero de pretensado mediante un proceso de fragilización por hidrógeno.

Los sistemas estudiados en el presente trabajo han tratado de simular las circunstancias reales en las que se encuentra una estructura de hormigón pre o postensada: a) cuando el recubrimiento se encuentra carbonatado debido al  $\text{CO}_2$  atmosférico (medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$ ), y b) Cuando la estructura se encuentra contaminada con iones sulfato (medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ ), los cuales pueden provenir de la materia prima utilizada, o del medio ambiente en que se encuentre dicha estructura (un gran % de los terrenos de nuestro país son yesíferos), o como consecuencia de la descomposición de algunas fases hidratadas cuando el hormigón se degrada químicamente por la acción del medio ambiente agresivo.

Ahora bien, cualquiera de estas situaciones son factibles de encontrarse en una estructura de hormigón pre o postensada, si el recubrimiento del hormigón es de mala calidad, o si el espesor es insuficiente, o por si un error de proyecto dicho recubrimiento se fisura, lo cual facilita la penetración de los agentes agresivos del exterior y la armadura queda en contacto con dicho medio.

En estas condiciones de ocurrir algún fallo, es muy probable que éste sea debido a un proceso de fragilización del acero de pretensado y posiblemente transcurra según el esquema propuesto en el apartado V.8. (figura 140), con las características intrínsecas de cada uno de los sistemas estudiados. Fundamentalmente en la etapa de iniciación, ya que la etapa de propagación de la fisura transcurre de forma análoga para ambos sistemas, tal como se ha descrito en el apartado anterior.

De hecho situaciones similares a las descritas aquí, donde se determinó que el medio agresivo desencadenó un proceso de corrosión en las armaduras, siendo en un caso la carbonatación del recubrimiento y en el otro caso la presencia de un ataque localizado causado por iones agresivos (entre ellos el  $\text{SO}_4^{2-}$ ), se han dado en la realidad (151) (273), y se plantea que el hidrógeno atómico liberado en los correspondientes procesos de corrosión, ha sido el responsable de la propagación de la fisura hasta la rotura del acero de pretensado mediante un fenómeno de fragilización.

## VI. CONCLUSIONES

Con los resultados de la parte experimental desarrollada en el presente trabajo, se han podido extraer las siguientes conclusiones:

1) **Respecto a las diferentes técnicas electroquímicas empleadas.**

- **La Resistencia de Polarización ( $R_p$ ):** se ha manifestado una vez más, como una técnica muy útil y fiable para el cálculo de las velocidades de corrosión instantáneas, de forma rápida y fácil. De esta forma fue posible cuantificar el proceso de corrosión y conocer con mayor exactitud la agresividad de los medios estudiados frente a la corrosión en el acero de pretensado. Además se ha comportado como una técnica capaz de ser lo suficientemente exacta para detectar cuando la corrosión es aceptable y cuando no.
- **El trazado de las curvas de polarización** tanto potenciodinámicas como potenciostáticas, ha permitido conocer:
  - a) La actividad del medio, la morfología del ataque desarrollado y la identificación de los diferentes productos de corrosión que pueden formarse sobre la superficie del acero, en función del potencial de ensayo para cada uno de los medios estudiados.
  - b) La zona de potenciales donde cabría esperar, de existir, una susceptibilidad del acero de pretensado a la corrosión bajo tensión en los medios agresivos estudiados. Así se ha determinado la región de potenciales donde coexiste actividad/pasividad.
  - c) En el caso de los medios alcalinos con sulfatos, se determinó el potencial de ruptura ( $E_r$ ), o potencial crítico a partir del cual se impide la repasivación del acero.

- 2) En lo relativo a la agresividad de los medios estudiados, se tiene:

- En los medios alcalinos conteniendo sulfatos:

- a) Se ha podido comprobar que el ión  $\text{SO}_4^{2-}$ , es agresivo en un medio alcalino ( $\text{pH} = 12.5$ ), cuando su contenido es superior a un valor mínimo crítico ( $0.01 \text{ M}$ ). También se ha encontrado un potencial de ruptura ( $E_r$ ), o potencial crítico a  $-400 \text{ mV}$  (ECS), a partir del cual se impide la repasivación, al menos localmente, del acero independientemente de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- b) Se verifica que el ataque desencadenado es localizado, diferenciándose en función del potencial las siguiente regiones:
  - 1) Regiones de potencial entre  $-300$  y  $+200 \text{ mV}$  (ECS), con ataque localizado y en resquicio, que se extiende e intensifica con el desplazamiento anódico del potencial.
  - 2) Potenciales entre  $+200$  y  $+300 \text{ mV}$  (ECS), donde el ataque localizado decrece en extensión y aumenta la corrosión por picaduras sin dejar de existir el resquicio.
  - 3) Potenciales más nobles que  $+300 \text{ mV}$  (ECS) donde decrece la corrosión por picaduras, sin dejar de existir el resquicio.

- En los medios carbonatados:

- a) Se verifica que inicialmente existe una actividad de corrosión con una tendencia a la pasivación del acero para las concentraciones límites ( $0.01 \text{ M CO}_3^{2-}$  y  $0.1 \text{ M HCO}_3^-$ ). Similar comportamiento se observa con un  $0.05 \text{ M HCO}_3^-$  pero con una tendencia a la pasivación más lenta.
- b) Se define la formación de distintos productos de corrosión según el potencial de ensayo,  $\text{FeCO}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $E < -500 \text{ mV}$  (ECS) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a potenciales más anódicos.

- Cuando se adiciona nitrito

- a) Se comprueba una vez más su eficacia, ya sea inhibiendo totalmente o reduciendo la cinética del proceso de corrosión.
- b) Se ha manifestado como un anión capaz de contrarrestar la acción agresiva de los medios estudiados y se ha encontrado que relaciones  $[\text{agresivo}] / [\text{NO}_2^-]$ , igual a 1 (medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$ ) e igual a 2 (medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ ), es la mínima necesaria para que la inhibición del ataque sea completo.

3) En lo concerniente al estudio realizado para determinar la susceptibilidad a la CBT del acero pretensado en los medios agresivos ensayados, se tiene:

a) Técnicas electroquímicas para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión

- No es posible el empleo de técnicas electroquímicas para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero pretensado con un 100% de fiabilidad, sin embargo se propone como un método de gran utilidad para definir la región de potenciales donde el fenómeno de fragilización puede ocurrir.
- En el presente trabajo, el método de registro de la respuesta en intensidad de corriente a potencial constante (modificado), se ha manifestado como el más apropiado para predecir la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero de pretensado, tanto en el medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  como en el medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  en las condiciones aquí ensayadas.

b) En cuanto al empleo de la Técnica de velocidad de tracción lenta:

- Ha sido satisfactorio para detectar indicios de fragilización del material ensayado. Ya que la información aportada por los parámetros mecánicos seleccionados para caracterizar la fractura, permite con bastante fiabilidad definir regiones

de potenciales donde probablemente el medio agresivo haya tenido alguna influencia en la rotura del material.

- Se ha encontrado que son necesarias velocidades de tracción muy lentas, del orden de  $10^{-7}$  seg<sup>-1</sup>, para resaltar el fenómeno de fragilización del acero de pretensado en los medios agresivos estudiados, por lo que el tiempo de ensayo es fundamental.
- c) Se ha determinado que el **acero de pretensado es susceptible de sufrir fragilización**, y que esta depende fundamentalmente del potencial de ensayo. Se definen dos regiones:
- Una se encuentra en la zona de potenciales muy catódicos [ $< -900$  mV (ECS)], independiente del medio ensayado y se relaciona con el fenómeno de fragilización por hidrógeno.
  - Otra se sitúa en la zona anódica dependiendo del sistema estudiado, así para el caso del medio neutro con  $\text{HCO}_3^-$  está comprendida entre  $-500$  hasta  $-200$  mV y para el alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$  desde  $-200$  hasta  $+300$  mV (ECS).
- d) De los resultados obtenidos parece probable que el **proceso que conduce a la fisuración** y finalmente a la fractura del acero pretensado, puede separarse en dos etapas: iniciación y propagación.
- En la etapa de iniciación tiene una mayor incidencia el tipo de medio agresivo ensayado, mientras que la causa de la propagación de la fisura es la misma e independiente del medio agresivo.
  - La iniciación del proceso de fragilización ocurre cuando se dan las condiciones electroquímicas apropiadas, para las que se dificulta la pasivación del metal y se desarrolla un ataque localizado sobre la superficie del acero ensayado, además se debe generar hidrógeno atómico en el proceso de corrosión.

- Respecto de la etapa de propagación de la fisura, parece ser causada fundamentalmente por un proceso de fragilización por hidrógeno.
- e) Se hace una propuesta del modelo para el fenómeno de fragilización del acero de pretensado, tomando en consideración los diferentes procesos que pueden ocurrir y las condiciones electroquímicas que los originan, en cada uno de los sistemas estudiados.
- f) Respecto a la influencia del **contenido de oxígeno y agitación del medio**, se ha estudiado en el medio alcalino con  $\text{SO}_4^{2-}$ , y se ha visto que:
- Ambos ejercen un papel relevante en el inicio del proceso de corrosión.
  - La corrosión se inhibe totalmente en presencia de una desaireación y convección distribuida homogéneamente sobre la superficie de la armadura que finalmente conduce a una fractura dúctil.
  - Una desaireación y convección no homogéneamente distribuida, propicia un ataque muy localizado y lleva más fácilmente a la fragilización del acero.
  - En condiciones de suficiente acceso de oxígeno y sin convección, la aparición de fractura frágil se encuentra menos favorecida que en el caso anterior.
- g) Así mismo se ha encontrado que la **adición de nitrito** ( $0.05\text{M NO}_2^-$ ) en las condiciones aquí ensayadas, es capaz de eliminar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión, tanto si el agresivo es el  $\text{HCO}_3^-$  como si es el  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- KAESCHE, H. - "Untersuchungen über die korrosion unlegierter Stähle in kalziumhydroxydlösung und in feuchtem beton", Archiv. für das Eisenhüttenwesen, Vol. 36, pg 911 (1965).
- 2.- GOUDA, V. K. - "Anodic polarization measurements of corrosion and corrosion inhibition of steel in concrete", Brit. Corr. J., Vol. 1, pg 138 (1966).
- 3.- LONGUET, P.; BURGLAN, L. y ZELWER, A. - "La fase líquida del cemento hidratado", Rev. Mat. de Const., nº 676, (1973).
- 4.- FRATINI, N. - "Solubilità dell'idrato di calcio in prezenze di idrato di potassio e idrato di sodio", Anali di Chimica Applicata, Vol. 39, pg 41 (1949).
- 5.- RECHENBERG, W. and SPRUNG, S. - "Composition of the solution in the hydration of cement", Cem. and Concre. Research, Vol. 13, nº 1, pg 119 (1983).
- 6.- MORAGUES, A.; MACIAS, A. and ANDRADE, C. - "Equilibrium of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: comparative study of synthetic and extracted solutions", Cem. and Concre. Research, Vol.17, pg 173 (1987).
- 7.- VENUAT, M. - "Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton", Recontres CEFRACOR, Paris (1977).
- 8.- VENUAT, M. y ALEXANDRE, J. - "De la carbonatation du béton", Rev. des Mater. de Const., nº 639, pg 469, Nov. (1968).
- 9.- BONNET, D. y RUBAUD, M. - "Contribution à l'étude du comportement des métaux dans le betóns carbonatés: 1- Influence des variations de pH du milieu", Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bât., nº 1371, pg 168, (1976).
- 10.- VENUAT, M. y ALEXANDRE, J. - "De la carbonatation du béton", Publicación nº 195 du Centre d'étude et de Recherches de L'Industries des liants hydrauliques, pg 30 (1969).
- 11.- VERBECK, G. - "Carbonation of Hydrated Portland Cement", Special Techn. Publication nº 205, ASTM, pg 36 (1958).



- 12.- ASCHAN, N. - "Investigación termogravimétrica del fenómeno de la carbonatación en el hormigón", Nordisk-Beton, nº 3, pg 275 (1963).
- 13.- TUUTTI, K. - "Corrosion of steel in concrete", Tesis Doctoral, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), Nº 4.82, Estocolmo (1982).
- 14.- GONZALEZ, J. A. y ANDRADE, C. - "Relaciones cuantitativas entre la carbonatación del hormigón y la corrosión de las armaduras", Rev. Iberoamericana Corr. Prot., Vol. 15, nº 1, pg 15, (1980).
- 15.- STOLTE, E. y BOHNENKAMP, K - Korrosion und Korrosionschutz metallischer Werkstoff im hoch-und Ingenierbau, Ed. Verlag Stahleisen M. B. H. Düsseldorf, pg 113 (1976).
- 16.- HALSTEAD, P. E. - "Corrosion of reinforcement in concrete". Corrosion of reinforcement and prestressing tendons, A "state of the art" report, 12 CRC Committee RILEM, Matériaux et constructions, Vol. 9, nº 51, pg 187 (1976).
- 17.- SCHIESSL, P. - "Corrosion of reinforcement-durability of concrete structures", CEB-RILEM, Mayo 1983, Copenague.
- 18.- MORI, T.; SHIRAYAMA, K. and YODA, A. - "The neutralization of concrete, the corrosion of reinforcing steel and the effects of surface finish", 5<sup>th</sup> International Symposium on the chemistry of cement (Tokyo), pg 249 (1968).
- 19.- GONZALEZ, J. A.; ALGABA, S. and ANDRADE, C.- "Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete", Brit. Corr. J., Vol. 15, pg 135 (1981).
- 20.- GONZALEZ, J. A.; ALONSO, C. and ANDRADE, C. - "Corrosion rate of reinforcements during accelerated carbonation of mortar made with different types of cements", Corrosion of reinforcement in concrete construction Ed. Alan P. Crane, Cap. 11, pg 159 (1983).
- 21.- ALONSO, C. - "Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado". Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1986).
- 22.- POURBAIX, M. - "Lectures on electrochemical corrosion", Plenum Press, New York and London, pg 29 (1973).

- 23.- BRASHER, D. M. - "Stability of the oxide film on metals in relation to inhibition of corrosion. II Dual role of the anion in the inhibition of the corrosion of mild steel", Brit. Corr. J., Vol. 4, pg 122 (1969).
- 24.- PRYOR, M. J. and COHEN, M. - "The inhibition of the corrosion of iron by some anodic inhibitors", J. Electroch. Socie., Vol. 100, n° 5, pg 203 (1953).
- 25.- DAVIES, D. H. and BURSTEIN, D. H. - "The effects of bicarbonate on the corrosion and passivation of iron", Corrosion NACE, Vol. 36, n° 8, pg 416 (1980).
- 26.- JALLERAT, N.; PARI, F. L.; BOURELIER, F. and QUANG, K. Vu. - "Specific inhibition effect of carbonate and bicarbonate ions on pitting corrosion of stainless steels and nickel base alloys". 9<sup>th</sup> International Congress of Metallic Corrosion, Toronto, Jun. (1984).
- 27.- POURBAIX, M. - 13<sup>th</sup> Meeting of the International Committee for Electrochemics, Thermodynamics and Kinetics CITCE (Roma, Sept. 1962).
- 28.- FELIU, S. y ANDRADE, C. - "Manual inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras", C.S.I.C., pg 20 (1989).
- 29.- OTERO, E. - Apuntes curso corrosión y protección, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid (1987-88).
- 30.- GALVELE, J. R. - "Present state of understanding of the breakdown of passivity and repassivation", In Passivity of metals (ed. by R. P. Frankenthal y J. Kruger), pg 285, The Electrochemical Society, Princenton (1978).
- 31.- KOLOTYRKIN, Ya. M. - "Pitting corrosion of metals", Corrosion NACE, Vol. 19, n° 8, pg 261 (1963).
- 32.- KOLOTYRKIN, Ya. M.; FREIMAN, L. I.; RASKIN, G. S. y GOINATSKAYA, Zh. O. - Dokl. Akad. Nauk., URSS, Vol. 220, pg 156 (1975).
- 33.- SZUMMER, A.; ZSKLARSKA-ZMIALOWSKA, Z. and Janik-Czachor, M. - "Electron microprobe study of the corrosion pit nucleation on Fe-16Cr single crystals", Corr. Scie., Vol. 8, n° 11, pg 827 (1968).
- 34.- TOMASHOV, N. D.; CHERNOVA, O. P. and MARKOVA, N. - "Theory of corrosion and protection of metals: The science of corrosion", New York, Ed. MacMillan, (1966).

- 35.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. and JANIK-CZACHOR, M. - "The analysis of electrochemical method for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion", *Corr. Scie.*, Vol. 11, pg 901 (1971).
- 36.- ALONSO, C.; ANDRADE, C.; MORAGUES, A. and GOÑI, S.- "Influence of the use of blended cements on the corrosion behaviour of reinforcements", *Materials Engineering*, Vol 1, nº 3, pg 837 (1990).
- 37.- ALONSO, C. "Inhibición de la corrosión de armaduras, provocada por amasado de hormigón con agua de mar", Tesina, Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias Químicas, 1982.
- 38.- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GOÑI, S. y GONZALEZ, J.A. "Corrosión de armaduras en hormigones en contacto con agua de mar; el efecto de la galvanización y el uso de nitritos como inhibidor", 7º Congreso Internacional de Corrosión Marina e Incrustaciones, Universidad Politécnica, Valencia, Noviembre 1988.
- 39.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Pitting of iron and steel in chloride-free solutions".
- 40.- HOAR, T. P.; MEARS, D. C. and ROTHWELL, G. P. - "The relationships between anodic passivity, brightening and pitting", *Corr. Scie.*, Vol. 5, pg 279 (1965).
- 41.- GALVELE, J. R. - "Ataque localizado de metales", *Monografías Acad. Nac. Cs. Ex. Fís. Nat.*, Buenos Aires, Vol. 2 (1982).
- 42.- OKAMOTO, G.; SUGITA, T.; NISHIYAMA, S. and TACHIBANA, K. - *Boshoku Gijutsu*, Vol. 23, pg 439 (1974).
- 43.- OKAMOTO, G.; TACHIBANA, K.; NISHIYAMA, S. and SUGITA, T. - "Passivity and it's breakdown on Iron and Iron Base Alloys", (ed. R.W. Staehle and H. Okada), NACE, Houston, pg 106 (1976).
- 44.- SATO, N. - "In passivity of metals (eds R.P. Frankenthal and J. Kruger), *The electrochemical Society*, New Jersey, pg 29 (1978).
- 45.- FROMHOLD, A. T. - "Passivity and it's breakdown on Iron and Iron Base Alloys", (ed. R.W. Staehle and H. Okada), NACE Houston, pg 161 (1976).
- 46.- ABD RABBO, M. F.; WOOD, G. C.; RICHARDSON, J. A. and JACKSON, C. K. - "A study of the interaction of oxide-coated aluminium with chloride solution using secondary ion mass spectrometry", *Corr. Scie.*, Vol. 14, nº 11-12, pg 645 (1974).

- 47.- WEXLER, S. B. and GALVELE, J. R. - "Anodic behaviour of aluminum straining and a mechanism for pitting", J. Electroch. Soc., Vol. 121, n° 10, pg 1271 (1974).
- 48.- MAIER, I. A. and GALVELE, J. R. - "Localized corrosion on slip steps of aluminum straining", J. Electroch. Soc., Vol. 125, pg 1594 (1978).
- 49.- PRYOR, M. J. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.), NACE, Houston, pg 2 (1974).
- 50.- VETTER, K. J. and STREHLOW, H. H. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.), NACE, Houston, pg 240 (1974).
- 51.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Review of literature on pitting corrosion published since 1960", Corrosion NACE, Vol. 27, n° 6, pg 223 (1971).
- 52.- POPOV, Yu. A.; ALEKSEEV, Yu. V. y KOLOTYRKIN, Ya. M. - Elektrokimiya (Soviet. Electrochem.), Vol. 14, pg 1447 (1978)
- 53.- UHLIG, H. H. - "Passivity and it's breakdown on Iron and Iron base Alloys, (ed. R. W. Staehle and H. Okada), NACE, Houston, pg 110 (1976).
- 54.- GALVELE, J. R.; LUMSDEN, J. B. and STAELE, R. W. - "Effect of Molybdenum on the pitting potential of high purity 18 % Cr ferritic stainless steels", J. Electroch. Soc., Vol. 125, n° 8, pg 1204 (1978).
- 55.- TOUSEK, J. - "Die kinetik der lochfrasskorrosion von metallen", Corr. Scie., Vol. 12, n° 1, pg 1 (1972).
- 56.- GALVELE, J. R. - "Transport processes and the mechanism of pitting of metals", J. Electroch. Soc., Vol. 123, pg 464 (1976).
- 57.- HISAMATSU, Y.; YOSHI, T. and MATSUMURA, Y. - "Localized corrosion", (ed. R.W. Staehle et al.) NACE, Houston, pg 247 (1974).
- 58.- VETTER, K. J. and STREHLOW, H. H. - Ber. Bunsenges. Physik Chem., Vol. 74, pg 1024 (1970).
- 59.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z, and LUKOMSKI, N. - "Ellipsometric study of surface films grown on austenitic stainless steel in chloride solutions", Corrosion NACE, Vol. 34, n° 5, pg 177, (1978).
- 60.- HOAR, T. P. - "Electrode Process" (Discussions of the Faraday Society, n° 1, 1947) Reprinted by Butterworths, Londres (1961).

- 61.- VAN MUYLDER, J.; POURBAIX, M. and VAN LAER, P. - "Caractéristiques électrochimiques de piqûres de corrosion du cuivre en présence d'eaux et de solutions aqueuses chlorurées", CEBELCOR. RT., n° 127, (1965).
- 62.- GALVELE, J. R. - "Passivity and its breakdown on Iron and Iron base Alloys", (ed. R. W. Staehle and H. Okada), NACE, Houston, pg 118 (1976).
- 63.- IJSSSELING, F. P. - "Electrochemical methods in crevice corrosion testing", Brit. Corr. J., Vol. 14, n° 2, pg 51 (1980).
- 64.- WILDE, B. E. - "The role of passivity in the mechanism of stress corrosion cracking and metal dissolution of 18Cr-8Ni stainless steel in boiling magnesium and lithium chlorides", J. Electroch. Soc., Vol. 118, n° 11, pg 1717 (1971).
- 65.- KARLHERG, G. and WRANGLÉN, G. - "On the mechanism of crevice corrosion of stainless Cr steels", Corr. Sci., Vol. 11, pg 499 (1971).
- 66.- GOUDA, V. K. and HALAKA, W. Y. - "Corrosion and corrosion inhibition of reinforcing steel", Brit. Corr. J., Vol. 5, Sept. (1970).
- 67.- MOHAMMED, A. R. - "The role of Cl incorporation on the mechanism of pit initiation and cracks formation" 9<sup>th</sup> International Congress of Metallic Corrosion - Toronto - Junio (1984).
- 68.- DECTER, M. H.; SHORT, N. R.; PAGE, C. L. and HIGGINS, O. - "Chloride ion penetration into blended cement pastes and concrete". Proc. 3<sup>rd</sup> International Conference of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete. Norway (1989).
- 69.- FLORIANOVICH, G. M.; SOKOLOVA, L. A. and KOLOTYRKIN, Ya. M. - "On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions", Electroch. Acta, Vol. 12, pg 879 (1967).
- 70.- TRAUBENBERG, S. E. and FOLEY, R. T. - "The influence of chloride and sulfate ions on the corrosion of iron in sulfuric acid", J. Electroch. Soc., Vol. 118, n° 7, pg 1066 (1971).
- 71.- HACKERMANN, N. y STEPHENS, S. T. - J. Phys. Chem. - "The adsorption of sulfate ions from aqueous solutions by iron surfaces", Vol. 58, pg 904 (1954).
- 72.- BOCKRIS, J. O'M.; DKAZIC, D. and DESPIC, A. R. - "The kinetics of deposition and dissolution of iron: Effect of alloying impurities", Electroch. Acta, Vol. 6, n° 4, pg 325 (1961).

- 73.- FREIMAN, L. I. and KOLOTYRKIN, Ya. M. - Zash. Metallov, Vol. 1, pg 161 (1965).
- 74.- BRASHER, D. M. - "Stability of the oxide film on metals in relation to inhibition of corrosion", Brit. corr. J., Vol. 2, pg 95 (1967).
- 75.- HEYN, O. and BAVER, O. - Stahl. Eisen., Vol. 28, pg 1564 (1908).
- 76.- PATEL, C. - "The influence of sulphate chloride and nitrate anions on the cyclic strain-enhanced dissolution behaviour of mild steel", Corr. Scie., Vol. 21, pg 145 (1981).
- 77.- NEWMAN, R. C. - "Pitting of stainless alloys in sulfate solutions containing thiosulfate ions", Corrosion NACE, Vol. 41, n° 8, pg 450 (1985).
- 78.- PICKERING, H. W. and FRANKENTHAL, R. P. - J. "On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel: I- Electrochemistry study", J. Electroch. Soc., Vol. 119, N° 10, pg 1297 (1972).
- 79.- IJZERMANS, A. B. and VAN DER KROGT, A. J. - "Pitting corrosion of an austenitic Cr-Ni stainless steel in  $H_2SO_4$  containing  $H_2S$ ", Corr. Scie., Vol. 8, n° 9, pg 679 (1968).
- 80.- GIBBS, D. B. and COHEN, M. - "On the potentiostatic oxidation of iron in neutral sulfate solution", J. Electroch. Soc., Vol. 119, n° 4, pg 416 (1972).
- 81.- MITROVIC-SCEPANOVIC, V. and BRIGHAM, R. J. - "The localized corrosion of stainless steel in high purity sulphate solutions", Corr. Scie., Vol. 27, n° 6, pg 545 (1987).
- 82.- KODAMA, T. - 5<sup>th</sup> International Congress of Metallic Corrosion, NACE, Houston, pg 223 (1974).
- 83.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Localized corrosion", (eds. R.W. Staehle, B.F. Brown, J. Kruger and A. Agrawal ), NACE, Houston, pg 312 (1974).
- 84.- KEITELMAN, A. D. and GALVELE, J. R. - "Pitting and pitting inhibition of iron in sodium sulphate solutions", Corr. Scie., Vol. 22 n° 8, pg 739 (1982).
- 85.- CHEN, N. - Zh. Prikl. Khim., Vol. 32, 1255, pg 1519 (1969).

- 86.- KERNER, K.; REINHARD, G. and SCHWABE, K. - "Vergleichende korrosions- und adsorption zuntersuchungen au bau-und KTS- stählen mit markierten sulfationen", Werkst. und Korros., Vol. 22, nº 4, pg 290 (1971).
- 87.- ACOSTA, C. A.; SALVAREZZA, R. C.; VIDELA, H. A. and ARVIA, A. J. - "The pitting of mild steel in phosphate-borate solutions in the presence of sodium sulphate", Corr. Scie., Vol. 25, nº 5, pg 291 (1985).
- 88.- SALVAREZZA R. C.; VAZQUEZ MOLL, D. V. and ARVIA, A. J. - "Mechanistic aproach to electrochemical processes in the passive and pitting corrosion regions of carbon steel in dilute NaOH solutions containing  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ", Electroch. Acta, Vol. 32, nº 10, pg 1421 (1987).
- 89.- VAZQUEZ MOLL, D. V.; ACOSTA, C.A.; SALVAREZZA R. C.; VIDELA, H. A. and ARVIA, A. J. - "The kinetics and mechanism of the localized corrosion of mild steel in neutral phosphate-borate buffer containig sodium fluoride", Corr. Scie., Vol. 25, nº 4, pg 239 (1985).
- 90.- SERVER, J. M. and SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - Extended abstract of the 166<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society, New Orleans, Lousiana, pg 328 (1984).
- 91.- AL-TAYYIB, A. J.; SOMUAH, S. K.; BOACH, J. K.; LEBLANC, P. and AL-MANA, A. I. - "Laboratory study on the effect of sulfate ions on rebar corrosion", Cem. and Concre. Research, Vol. 18, pg 774 (1988).
- 92.- BOACH, J. K.; SOMUAH, S. K. and LEBLANC, P. - "Electrochemical behavior of steel in saturated calcium hydroxide solution containing  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions", Corrosion NACE, Vol. 46, nº 2, pg 153 (1990).
- 93.- ACHA, M.; ALONSO, C. y ANDRADE, C. - "Estudio de la corrosión de armaduras de acero para pretensado en disoluciones alcalinas con sulfatos", Proyecto Investigacion, Universidad Complutense, Madrid, 1989.
- 94.- ACHA, M.; ALONSO, C. Y ANDRADE, C. - "Corrosión de armaduras de acero pretensado en medios alcalinos conteniendo sulfatos", 3<sup>er</sup> Congreso Iberoamericano de Corrosion y Proteccion, Rio de Janeiro, Abril (1989).
- 95.- HUMPHRIES, M. J. and PARKINS, R. N. - "Stress corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additioned substances", Corr. Scie., Vol. 7, pg 747 (1967).
- 96.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. - "Various form of localized corrosion in iron and steel: common features and differences", Brit. corr. J., Vol. 10, nº 1, pg 12 (1975).

- 97.- BOMBARA, G. - "The role of oxide films in stress corrosion cracking initiation", Corr. Scie., Vol. 19, pg 991 (1979).
- 98.- SCULLY, J. C. - "The characteristics of transgranular stress corrosion cracking", Brit. Corr. J., Vol. 1, pg 351 (1966).
- 99.- ROSENHAIN, W. and ARCHBUTT, S. L. - Proc. Roy. Soc. (London) A 96, pg 55 (1919).
- 100.- PARKINS, R. N. - "Stress corrosion-New approaches", Brit. Corr. J., Vol. 7, pg 154, (1972).
- 101.- MELETIS, E. I. and HOCHMAN, R. F. - "A review of the crystallography of stress corrosion cracking", Corr. Scie., Vol. 26, nº 1, pg 63 (1986).
- 102.- PUGH, E. N. - "Progress toward understanding the stress corrosion problem", Corrosion NACE, Vol. 41, nº 9, pg 517 (1985).
- 103.- GALVELE, J. R. - "Nuevas tendencias: corrosión y protección metálicas. Mecanismos de corrosión bajo tensión por movilidad superficial", Vol. 1, pg 139 (S. Felíu y C. Andrade) (1991).
- 104.- GALVELE, J. R., Conferencias: "Corrosión por picaduras y CBT", Itto. Eduardo Torroja, Madrid, Junio (1989).
- 105.- CHAMPION, F. A. - Symposium on Internal stress in Metal and Alloys, Inst. of Metals, London, pg 468 (1948).
- 106.- LOGAN, H. L. - "Film-rupture mechanism of stress corrosion", J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol. 48, pg 99 (1952).
- 107.- PARKINS, R. N. - "Metal environmental reactions", Vol. 1, chapter 8, (Ed. Newnes Butterworths) 1976.
- 108.- SCULLY, J. C. - "The mechanism of dissolution-controlled cracking", International Conference, org. by the Metals Society, University of Surrey, U.K., pg 1, Abril (1977).
- 109.- DIX, E. H. - Trans. Amer. Inst. of Met. Div., American Inst. Mining and Metallurgical Engineering, Vol. 137, pg 11 (1940).
- 110.- SU-IL PYUN - "Mechanism of stress corrosion cracking of mild steel in nitrate solution", Brit. Corr. J., Vol. 19, nº 4, pg 187 (1984).



- 111.- HOAR, T. P. and HINES J. G. - "The stress corrosion cracking of austenitic stainless steel. Part I-Mechanism of the process in hot magnesium-chloride solutions", J. Iron St. Inst., 182, pg 124 (1956).
- 112.- VERMILYEA, D. A. - "In stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron-base alloys", ( eds. R.W. Staehle, J.E. Jochmann, R.R. McRight and J.R. Slater), NACE, Houston, pg 208 (1977).
- 113.- PUGH, E. N. - "Stress Corrosion Cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys", NACE Conference, Unieux- Firminy, France, pg 37 (1973).
- 114.- SCULLY, J. C. - "Kinetic features of stress-corrosion cracking", Corr. Scie., Vol. 7, pg 197 (1967).
- 115.- STAEHLE, R. W. - "The theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", ( ed. J. C. Scully ) NATO Scientific Affairs Division, Brusela, pg 223 (1971).
- 116.- PUGH, E. N. - "The theory of stress corrosion cracking in Alloys", (ed. J. C. Scully), NATO Scientific Affairs Division, Bruselas, pg 418 (1971).
- 117.- EDELEANU, C. - "Physical Metalurgy of Stress-Corrosion fracture", "Interscience, New York, pg 79 (1959).
- 118.- FORTY, A. J. - "Physical Metalurgy of Stress Corrosion fracture", (Ed. Rhodin) Interscience, New York, pg 99 (1959).
- 119.- BURSLE, A. J. and PUGH, E. N. - "On the mechanism of transgranular stress-corrosion cracking", International Conference, Org. by the Metals Society, University of Surrey, pg 471, Abril (1977).
- 120.- PICKERING, H. W. and SWANN, P. R. -"Electron metallography of chemical attack upon some alloys susceptible to stress corrosion cracking", Corrosion NACE, Vol. 19, nº 11, pg 373 (1963).
- 121.- SIERADZKI, K. and NEWMAN, R. C. - "Stress corrosion cracking", J. of Phys. and Chem. of solids, Vol. 48, nº 11, pg 1101 (1987).
- 122.- UHLIG, H. H. - "Physical Metallurgy of Stress Corrosion fracture", (Ed. Rhodin) Interscience, New York, pg 1 (1959).
- 123.- HIXSON, D. and UHLIG, H. H. - "Stress corrosion cracking of mild steel in ammonium carbonate solution", Corrosion NACE, Vol. 32, nº 2, pg 55 (1976).

- 124.- LYNCH, S. P. - "Atomistics of fracture", (Ed. by R. M. Latanision and J. R. Pickens), Plenum Press, New York, pg 955 (1983).
- 125.- NEWMAN, R. C. and SIERADZKI, K. - "Chemestry and physics of fracture", (ed. R.M. Latanision and R.H. Jones), pg 597 (1987).
- 126.- RICE, J. R. and THOMSON, R. - "Ductile versus brittle behaviour of crystals", Phil. Magaz., Vol. 29, pg 73 enero (1974).
- 127.- LATANISION, R. M. - "Atomistics of Fracture", (ed. by R. M. Latanision and J. R. Pickens), Plenum Press, New York, pg 3 (1983).
- 128.- LYNCH, S. P. - "Hydrogen embrittlement and liquid-metal embrittlement in nickel single crystals", Scripta Metallurgica, Vol. 13, pg 1051 (1979).
- 129.- GALVELE, J. R. - "Surface mobility mechanism of stress corrosion cracking", International Conference: Advances in Corrosion and Protection, Manchester, U.K., Julio (1992).
- 130.- GALVELE, J. R. - "A stress corrosion cracking mechanism based on surface mobility", Corr. Scie., Vol. 27, n° 1, pg 1 (1987).
- 131.- DUFFO, G. S. and GALVELE, J. R. - "The surface mobility-stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd alloy in  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  and NaOH solutions", Corr. Scie., (1992)
- 132.- BIANCHI, G. L. and GALVELE, J. R. - "Enbrittlement of copper by the surface mobility mechanism", Corr. Scie., Vol. 27, n° 6, pg 631 (1987).
- 133.- ATEYA, B. G. and PICKERING, H. W. - "On the nature of electrochemical reaction at a crack tip during hydrogen charging of a metal", J. Electroch. Soc., Vol. 122, n° 8, pg 1018 (1975).
- 134.- BERNSTEIN, I. M. and THOMPSON, A. W. - "An evaluation of hydrogen embrittlement mechanisms", International Conference org. by the metals society, Univ. Surrey, pg 412, April (1977).
- 135.- LOOTHAN, R. - "Corrosion Mechanism", (Vol. 28), Chemical industries, Ed. by F. Mansfeld, pg 329 (1987).
- 136.- ZAPFFE, C. A. and SIMS, C. E. - Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., Vol. 145, pg 225 (1941).

- 137.- VENKATASUBRAMANIAN, T. V. and BAKER, T. J. - "Role of MnS inclusions in hydrogen assisted cracking of steel exposed to H<sub>2</sub>S saturated salt solution", Met. Scie., Vol. 18, pg 241 (1984).
- 138.- TROIANO, A. R. - Trans. A. S. M., Vol. 52, pg 54 (1960).
- 139.- PETCH, N. J. - "The lowering of fracture stress due to surface adsorption", Phil. Magaz., serie 8, pg 331 (1956).
- 140.- LYNCH, S. P. and RYAN, N. E. - "L'Hydrogene dans les Metaux", Proc. of conference held at Paris, (Ed. P. Bastein) Editions Science et Industrie , paper 3012, Paris (1971).
- 141.- MAGDOWSKI, R.M. AND SPEIDEL, M.O. -"Clean steels for steam turbine rotors -their stress-corrosion cracking resistance", Metal Trans., Vol 19A, n° 6, pg 1583 (1988).
- 142.- NÜRNBERGER, U. - "Special corrosion problems in post-tensioned structures", Proceedings of third International Workshop on bridge Rehabilitation, Darmstad, pg 753 (1992).
- 143.- ISECKE, B. - "Failure analysis of the collapse of the Berlin Congress Hall", Corrosion of reinforcement in concrete construction ( Ed. A. P. Crane), Chapter 5, pg 79 (1983).
- 144.- CLIMENT, J. -"Fallos producidos por corrosión fisurante bajo tensión en tuberías pretensadas", Rev. Corrosión y Protección, Vol.8, n° 3, pg 3 (1977).
- 145.- ELICES, M. y CLIMENT, J. - "Stress corrosion failures of prestressed concrete pipes", 2<sup>nd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, FIP 2, pg 1 (1974).
- 146.- SCHUPACK, M. and SUAREZ, M. G. - "Corrosion embrittlement failures of prestressing systems in the United States", FIP 3<sup>rd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).
- 147.- REHM, G.; NÜRNBERGER U. and FREY, R. - "Transferability of results of SCC-behaviour under practical conditions", FIP, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of prestressing steel, Madrid (1981).
- 148.- GALLIGO, J. M. - Curso de Aceros para la Obra Pública y la Construcción, Organizado CEDEX, Madrid Feb. (1988).

- 149.- CLIMENT, J. - "Observaciones a los ensayos acelerados empleados para caracterizar la susceptibilidad a la corrosión bajo tensión (C.F.B.T.)", Hormigón y Acero, nº 124, pg 27 (1977) y nº 126, pg 23 (1978).
- 150.- SANCHEZ, S. y ELICES, M. - "Influencias de las tensiones residuales superficiales sobre la fragilización por hidrógeno en aceros eutectoides trefilados", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 35 (1986).
- 151.- ELICES, M. - "Durability of prestressing steel: A report of the third symposium on the stress corrosion cracking", Proceedings FIP, Estocolmo, pg 74, Jun (1982)
- 152.- PEPENAR, J. and TEODORESCU, D. - Metalurgia, Vol. 30, pg 155 (1978).
- 153.- GILCHRIST, J. D. - "Stress Corrosion of Prestressing Steel", Research and Information Assoc., 6 Storey's Gate London SW1 P<sub>3</sub> AU (1975).
- 154.- BÖHNI, H. - "Die wasserstoffversprödung bei spannstählen", Werkst. und Korros., Vol. 26, nº 3, pg 199 (1975).
- 155.- RIECHE VON, G. - "Ensayos de modelos para la corrosión bajo carga estática de aceros duros de alta resistencia en hormigón no carbonatado", Werkst. und Korros., Vol. 26, pg 19 (1975).
- 156.- MC. GUINN, K. F. and ELICES, M. - "Sorting tests for stress corrosion resistance of cold drawn prestressing tendon", Brit. Corr. J., Vol. 16, nº 3, pg 132 (1981).
- 157.- MC. GUINN, K. F. and GRIFFITHS, J. R. - "Rational test for stress corrosion cracking resistance of cold drawn prestressing tendon", Brit. Corr. J., Vol. 12 nº 3, pg 152 (1977).
- 158.- ANDRADE, C and GONZALEZ, J. A. - "Potentiodynamic polarization curves and potentiostatic tests at constant stress of steel wires embedded in hardened mortar", FIP 3<sup>rd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).
- 159.- MC. GUINN, K. F. and ELICES, M. - "Stress corrosion resistance of transverse precracked prestressing tendon in tension", Brit. Corr. J., Vol. 16, nº 4, pg 187 (1981).

- 160.- ELICES, M. y CLIMENT, J. - "Un ensayo con agua destilada para determinar la susceptibilidad de los aceros, a la corrosión fisurante bajo tensión", Rev. Mat. de Const., Ultimos avances, nº 150-151, pg 203 (1973).
- 161.- CLIMENT, J. - "Contribución al estudio de la corrosión fisurante bajo tensión de aceros al carbono de alta resistencia", Tesis Doctoral, Facultad Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Madrid (1979).
- 162.- FIP - "Stress Corrosion Cracking Resistance Test for Prestressing Tendons". Technical report nº 5 (1978).
- 163.- ALONSO, C.; ANDRADE, C.; PROCTER, R. P. M. y SAENZ DE SANTAMARIA, M. - "Susceptibilidad a la corrosión bajo tensión del acero pretensado en disoluciones de  $\text{NaHCO}_3$ ", Hormigón y Acero, nº 166, pg 121 (1988).
- 164.- EICKEMEYER, J. - "Stress corrosion cracking of a high strength steel in saturated  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solutions caused by  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  additions", Corr. Scie., Vol. 18, pg 397 (1978).
- 165.- LANCHA, A. M. y ELICES, M. - "Fisuración debida a la fragilización por hidrógeno en aceros eutectoides a  $\text{pH} = 12,5$ ", Rev. Iber. Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 23 (1986).
- 166.- PARKINS, R. N.; ELICES, M.; SANCHEZ-GALVEZ, V. and CABALLERO, L. - "Environment sensitive cracking of pre-stressing steels", Corr. Scie., Vol. 22, nº 5, pg 379 (1982).
- 167.- GOUDA, V. K. and ABDUL AZIM, A. A. - "The effect of stress on the corrosion behaviour of mild steel in alkaline solutions", Corr. Scie., Vol. 20, nº 9, pg 215 (1980).
- 168.- RHEM, G. - "Relationship between results of stress corrosion tests and practical circumstances with regard to the sensitivity of prestressing steels", FIP 4<sup>th</sup> International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Estocolmo, Jun. (1982).
- 169.- CHERRY, B. W. and PRICE, S. M. - "Pitting, crevice and stress corrosion cracking studies of cold drawn eutectoid steels", Corr. Scie., Vol. 20, pg 1163 (1980).
- 170.- TANAKA, Y.; YAMAOKA, Y. and KURAUCHI, M. - "Effects of tensile strength on the stress corrosion behaviour of steel wires in  $\text{NH}_4\text{SCN}$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aqueous solutions", FIP, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid (1981).

- 171.- ALONSO, C. and ANDRADE, C. - "The electrochemical behaviour of steel reinforcements in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaHCO}_3$  solutions in relation to stress corrosion cracking ", Corr. Scie., Vol. 29, nº 9, pg 1129 (1989).
- 172.- GILCHRIST, J. D. and NARAYAN, R. - "Environmental cracking of eutectoid steel", Corr. Scie., Vol. 11, pg 281 (1971).
- 173.- WENDLER-KALSCH, E. - "The effects of film formation and mechanical factors on the initiation of stress corrosion cracking of unalloyed steels in carbonate solutions", Werkst. und Korros., Vol. 31, pg 534 (1980).
- 174.- SUTCLIFFE, J. M.; FESSLER, R. R.; BOYD, W. K. and PARKINS, R. N. - "Stress corrosion cracking of carbon steel in carbonate solution", Corrosion NACE, Vol. 28, nº 8, pg 313 (1972).
- 175.- GALVELE, J.R. - "Electrochemical aspects of stress corrosion cracking", Comisión Nacional Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina, (1993).
- 176.- PARKINS, R. N.; O'DELL, C. S. and FESSLER, R. R. - "Factors affecting the potential of galvanostatically polarised pipeline steel in relation to SCC in  $\text{CO}_3^{2-}\text{-HCO}_3^-$  solutions", Corr. Scie., Vol. 24, nº 4, pg 343 (1984).
- 177.- LUNARSKA, E. - "Possibility of Hydrogen degradation of underground constructions subjected to the cathodic protection", U. K. Corrosion 88, Brighton, October (1988).
- 178.- GILCHRIST, J. D. and BAILEY, D. - "Laboratory simulation of failures in cold drawn prestressing steels", FIP, 3<sup>rd</sup> International Symposium on Stress Corrosion of prestressing steel, Madrid, Sept. (1981).
- 179.- KAESCHE, H. and STOLL, F. - "Passivity and stress corrosion cracking of prestressing steel in concrete at pH-values between 7 to 12.6", Proc. 8<sup>th</sup> Interna. Congress of Metallic Corrosion, Vol. 1 1981.
- 180.- SCULLY, J. C. - "Fundamentos de la Corrosión", ( Edit. Alhambra) , pg 132 (1968).
- 181.- TREADAWAY, K. W. J. and RUSSELL, A. D. - "Inhibition of the corrosion of steel in concrete", Highway and Public works, pg 36 (1968).
- 182.- BRIESMANN, D. - "Korrosions-inhibitoren für den stahl in beton", Zement-kalk-gips, nº 2, pg 88 (1973).

- 183.- AMICARELLI, V. and CARAMAZZA, R. - "Empleo de los inhibidores de corrosión en la protección de armaduras del hormigón", L'Industria Italiana del Cemento, pg 67 (1968).
- 184.- ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - "The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack of reinforcing steel in alkaline aqueous environments", Mat. Perform., pg 45, Nov. (1979).
- 185.- ELICES, M. - "Problemas de corrosión bajo tensión en el hormigón pretensado", Rev. Iberoamericana Corrosión y Protección, pg 21, (1983).
- 186.- REHM, G. and RAUEN, A. - "Electrochemical studies on corrosion inhibition of steel in concrete", Colloque RILEM "Durabilité", Prague (1969).
- 187.- ANDRADE, C.; ALONSO, C. y GONZALEZ, J. A. - "Ensayos de laboratorio sobre el efecto inhibidor de los  $\text{NO}_2^-$  sobre la corrosión de las armaduras", Rev. Mat. de Construcción, Vol. 34, nº 191, pg 41, Jul-Ag-Sept. (1984).
- 188.- ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - Special Chemical publ., nº 629, pg 89 (1979).
- 189.- LUNDQUIST, J. T.; ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - "Calcium nitrite as an inhibitor of rebar corrosion in chloride containing concrete", Mat. Perform., pg 36, March (1979).
- 190.- INOZENTSEV, G. P. and RATINOV, V. B. - "Acelerantes del fraguado de hormigones", Beton i Zelezobeton, Vol. 17, nº 4, pg 23 (1971).
- 191.- RATINOV, V. B. - Beton i Zelezobeton, Vol. 18, nº 7, pg 22 (1972).
- 192.- ROSENBERG, A. M. and EASON, W. E. - Research Division (1980).
- 193.- ALONSO, C. y ANDRADE, C. - "Efecto inhibidor del  $\text{NO}_2\text{Na}$  en la corrosión de armaduras provocada por amasado de mortero con agua de mar", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol XIV, Número extraordinario, pg 141 (1983).
- 194.- ANDRADE, C.; ALONSO, C.; GONZALEZ, J. A. and RODRIGUEZ, J. - "Approximate calculation of service life of corroding structures using polarization resistance measurements", Corrosion 90-NACE, nº 319, Las Vegas, Nevada (1990).

- 195.- COLLEPARDI, M.; FRATESI, R.; MORICONI, G.; COPPOLA, L. and CORRADETTI, C. "Admixtures for concrete improvement of properties", Ed. Chapman and Hall, Edt. E. Vázquez, pg. 279 (1990).
- 196.- PARKINS, R. N., "Inhibitors and environment sensitive fracture", (Cavallaro Medal Lecture 1985, Ferrara, Italia, 1985), Brit. Corr. J., Vol 21, nº 1, pg 1, (1986).
- 197.- JABERI, J. -"Effects of anodic inhibitors on stress corrosion cracking of a high strength steel in aqueous environments", Brit. Corr. J., Vol 20, nº 3, pg 133 (1985).
- 198.- PARKINS, R. N. - "Approaches to preventing stress corrosion cracking", Proceedings 1<sup>st</sup> Pan-American corrosion and protection congress, NACE, Vol 1, pg 69, Mar del Plata (Argentina) (1992).
- 199.- KAESCHE, H. - "Testing corrosion danger of steel reinforcement due to admixtures in concrete", Zement-Kalk-Gips, vol. 12, nº 7, pg 289 (1959).
- 200.- BAÜMELL, A. - "The effect of additives on the corrosion behaviour of steel in concrete", Zement-Kalk-Gips, Vol. 12, nº 7, pg 294 (1959).
- 201.- BAÜMELL, A. y ENGELL, H. - "Korrosion von stahlin beton", Archiv. Für Eisenhüttenwesen, Vol. 30, nº 7, pg 417 (1959).
- 202.- ASHAN, N. and PALM, S. - "Electrochemical testing of the effects of admixtures on corrosion reinforcements", The State Institute for Technical Research, pg 29 (1968).
- 203.- CHEVALIER, J. L. and PEGUIN, P - "Etude de la corrosion de métaux et alliages dans un milieu de type béton pollué par des ions chlore", Cahiers du Centre Scient. et Tech. du Bat., nº 113, Oct. (1970).
- 204.- OLDEN, J. and POLSTER, H. - "Einfluß der Veränderung der Vorspannung in Bewehrungsstählen auf ihre Spröbruchneigung", Bauplanung-Bautechnik, Vol. 28, nº 3, pg 138 (1974).
- 205.- HLADKY, K. and DAWSON, J. L. -"The measurement of localized corrosion using electrochemical noise", Corr. Scie., Vol. 21, nº 4, pg 317 (1981).
- 206.- HLADKY, K. and DAWSON, J. L. - "The measurement of corrosion using electrochemical 1/f noise", Corr. Scie., Vol. 22, nº 3, pg 231 (1982).



- 207.- GILL, J. S.; CALLOW, L. M. and SCANTLEBURY, J.D.- "Corrosion measurements derived from small perturbation non-linearity -Part 1: Harmonic analysis", Corrosion NACE, Vol. 39, nº 2, pg 61 (1983).
- 208.- SATO, Y. ; KANNO, K. and SUZUKI, S. -"An application of coulstatic method for rapid evaluation of metal corrosion rate in solution", Proc. of 7<sup>th</sup> International Congress of Metallic Corrosion, Rio de Janeiro, pg 1945 (1978).
- 209.- BERTHIER, R. - L'ITBTP, nº 255-56, pg 496, Marzo-Abril (1969).
- 210.- STERN, M. and GEARY, A.L. -"Electrochemical polarization I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves", J. Electroch. Soc., Vol. 104, nº 1, pg 56 (1957).
- 211.- WAGNER, C. and TRAUD, W. - "Concerning the evaluation of corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning the potential formation on mixed electrodes", Z. Elektroch., Vol. 44, pg 52 (1938).
- 212.- STERN, M. - "A method for determining corrosion rates from linear polarization data", Corrosion NACE, pg 440 (1958).
- 213.- STERN, M. and WEISERT, D. - "Experimental observations on the relation between polarization resistance and corrosion rate", Proc. An. Scie. Test Mat., Vol. 59, pg 1280 (1958).
- 214.- MANSFELD, M. - "Simultaneous determination of instantaneous corrosion rates and tafel slopes from polarization resistance measurements", J. Electroch. Soc., vol. 120, pg 515 (1973).
- 215.- JONES, D. A. and GREENE, N. D. -"Electrochemical measurement of low corrosion rate", Corrosion NACE, Vol. 22, nº 7, pg 198 (1966).
- 216.- MARSH, G. A. - Proc. of 2<sup>nd</sup> International Congress of Metallic Corrosion, New York (1963).
- 217.- PRAZAK, M. - "The polarization resistance method for corrosion testing", Werkst. und Korros., Vol. 25, nº 2, pg 104 (1974).
- 218.- BANDY, R. - "The simultaneous determination of tafel constants and corrosion rate - A new method", Corr. Scie., Vol. 20, nº 8-9, pg 1017 (1980).

- 219.- CALLOW, L. M.; RICHARDSON, J. A. and DAWSON, J. L. - "Corrosion monitoring using polarization resistance measurements", Brit. Corr. J., Vol. 11, nº 3, pg 123 (1976).
- 220.- ANDRADE, C. - "Nueva técnica electroquímica de medida de la velocidad de corrosión de armaduras en hormigones armados y pretensados. Empleo de aditivos inhibidores como método de protección", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid, Junio 1973.
- 221.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements", Werkst. und Korros., Vol. 29, pg 515 (1978).
- 222.- LUNDQUIST, J.; ROSENBERG, A. M. and GAIDIS, J. M. - NACE meeting, San Francisco (1977).
- 223.- LOCKE, C. E. and SIMAN, S. - "Electrochemistry of reinforcing steel in salt-contaminated concrete", in: Corrosion of reinforcing steel in concrete (eds. D.E. Tonini and J.M. Gaidis), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, ASTM-STP 713, pg 3 (1980).
- 224.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Cinética de corrosión de armaduras embebidas en mortero completamente sumergido en una disolución de cloruro sodico", 5ª Asamblea del CENIM, Sept. (1981).
- 225.- GONZALEZ, J. A.; JAUREGUI, G.; VAZQUEZ, A. J. y ANDRADE, C. - "Effect of coating structure on corrosion kinetics of galvanized reinforcement in concrete", Materiaux et Constructions, Vol. 17, nº 102, pg 409 (1984).
- 226.- GONZALEZ, J. A.; MOLINA, A.; ESCUDERO, M. L. and ANDRADE, C. - "Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rate - II. Other electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete", Corr. Scie., Vol. 25, nº 10, pg 917 (1985).
- 227.- FELIU, S.; GONZALEZ, J. A.; ANDRADE, C.; ESCUDERO, M. L. y MACIAS, A. - "Posibilidades de estimar la velocidad instantanea de corrosión en estructuras de hormigón armado. Caso de un tablero", Colloquia 88, Vol. de Durabilidad y patología de las estructuras (Madrid), pg 5, Mayo (1988).

- 228.- FELIU, S.; GONZALEZ, J. A.; ANDRADE, C. y FELIU, V. - "On site determination of the polarization resistance in a reinforced concrete beam", Corrosion 87-NACE, paper nº 145 ,Marzo (1987).
- 229.- HEITZ, E.; LITZKENDORF, M.; MEYSENBURG, C. M. V. and RAHMEL, A. - Dechema kursus, korrosion und korrosionsschutz, Frankfurt, pg 324 (1970).
- 230.- WAGNER, C. - International Colloquium on Passivity, Darmstadt, Alemania, Sept. (1957).
- 231.- BAROUX, B. - "The kinetics of pit generation on stainless steels", Corr. Scie., Vol. 28, nº 10, pg 969 (1988).
- 232.- CIHAL, V.; DESESTRET, A.; FROMENT, M. y WAGNER, G. H. - "Sur le comportement anodique des aciers inoxydables stabilisés au titane ", Corrosion T.P.F., 18, 1 (1970).
- 233.- POURBAIX, M. y VAN DER VELDEN - Rapport Technique de CEBELCOR, nº 89 (1961).
- 234.- HOLROYD, N. J. H. and PARKINS, R. N. - "The predictability of stress corrosion cracking susceptibility of steels in acetate solutions from potentiodynamic polarization curves", Corr. Scie., Vol. 20, pg 207 (1980).
- 235.- POURBAIX, M. - Rapport Technique de CEBELCOR, nº 205 (1972).
- 236.- ANDRADE, C. y GONZALEZ, J. A. - "Técnicas electroquímicas cuali y cuantitativas para medir los efectos de las adiciones sobre la corrosión de las armaduras", Rev. Mat. de Const., nº 182, pg 69 (1981).
- 237.- BRENNERT, S. - Journal Iron Steel Inst., Vol. 135, pg 101 (1935).
- 238.- BRENNERT, S. - Metal Progress, Vol. 31, pg 641 (1937).
- 239.- SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. and JANIK-CZACHOR, M. - "The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion", Corr. Scie., Vol. 11, pg 901 (1971).
- 240.- PARKINS, R. N.; MAZZA, F.; ROYUELA, J. J. y SCULLY, J. C. - "Métodos de ensayo de la corrosión bajo tensión", Rev. Metal. CENIM, Vol. 8, nº 2, pg 117 (1972).

- 241.- PARKINS, R. N. and HUMPHRIES, M. J. - "Stress corrosion cracking of mild steels in sodium hydroxide solutions containing various additional substances", Corr. Scie., Vol. 7, n° 4, pg 47 (1967).
- 242.- GALVELE, J. R. - Parkins Symposium on fundamental aspects of Stress corrosion cracking, TMS/ASM-MSD, Cincinnati (1991).
- 243.- PARKINS, R. N.; GRAIG, I. H. and CONGLETON, J. - "Current and potential measurements along simulated cracks", Corr. Scie., Vol. 24, pg 709 (1984).
- 244.- ZAKROCZMSKI, T. and PARKINS, R. N., - "A comparison of potentiodynamic, current decay and straining electrode experiments in assessing the stress corrosion cracking susceptibilities of low alloy ferritic steels", Corr. Scie., Vol 20, pg 723 (1980).
- 245.- CARRANZA, R. M. and GALVELE, J. R. - "Repassivation kinetics in stress corrosion cracking -II. -Brass in non-ammoniacal solutions", Corr. Scie., Vol. 28, n° 9, pg 851 (1988).
- 246.- FORD, F. P. - "Final contract report on EPRI contract RP 1332-1: Mechanism of Environmental cracking in systems peculiar to power generation industry", EPRI report NP-2589, General Electric Co., N.Y., (1982).
- 247.- PARKINS, R. N. - "Predictive approaches to stress corrosion cracking failure", Corr. Scie., Vol. 20, pg 147 (1980).
- 248.- HOAR, T. P. and WEST, J. M. - "Mechano-chemical dissolution", Nature, Vol. 181, pg 835, March (1958).
- 249.- HOAR, T. P. and GALVELE, J. R. - "Anodic behaviour of mild steel during yielding in nitrate solutions", Corr. Scie., Vol. 10, n° 4, pg 211 (1970).
- 250.- GALVELE, J. R.; DE WEXLER, S. B. and GARDIAZABAL, I. - "Film rupture mechanism for stress corrosion cracking of AISI 304 in HCl solutions" Corrosion NACE, Vol. 31, pg 352 (1975).
- 251.- GALVELE, J. R. - "Predictive capabilities of the constant-potential, intermediate strain rate technique in stress corrosion cracking", Predictive Capabilities in Environmentally Assisted Cracking, (Ed. R. Rungta), pg 273, The American Society of Mechanical Engineers, New York (1985).
- 252.- ELICES, M. - Curso de Mecánica de la Fractura. ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid, 1985.

- 253.- CARTER, C. S. - "Observations on the stress corrosion crack propagation characteristics of high strength steels", Corrosion NACE, Vol. 27, nº 11, pg 471 (1971).
- 254.- BEEVERS, C. J. (Ed.) - "The measurement of crack length and shape during fracture and fatigue". Engineering Materials Advisory Services, Ltd. Warley, U. K., 1980.
- 255.- CABALLERO, L. y ELICES, M. - "Un método para la medida de la cinética de las fisuras de corrosión bajo tensión en ensayos a velocidad de deformación constante", Rev. Iber. de Corr. y Prot., Vol. XVII, nº 1, pg 43 (1986).
- 256.- DEL CAMPO, M.; CLIMENT, J.; ELICES, M. y SANCHEZ-GALVEZ, V. - "Contribución española al ensayo FIP de corrosión bajo tensión", Hormigón y Acero, nº 130-131-132, pg 245 (1979).
- 257.- NORMA ESPAÑOLA, UNE 36-095-85
- 258.- RANGEL, C. M.; FONSECA, I. T. and LEITAO, R. A. - "Some aspects of the electrochemical behaviour of mild steel in carbonate/bicarbonate solutions", Electrochemical Acta, Vol 31, nº 12, pg 1659 (1986).
- 259.- HAUS-JUERGEN, E., "Hydrogen embrittlement of high-strength steel by atmospheric corrosion", proceedings 8<sup>th</sup> Int. Cong. on Metallic Corrosion, plenary papers, (1981).
- 260.- THOMAS, J. G. N. and DAVIES, J. D. - "Influence of hydrogen carbonate and chloride ions on the stability of oxide films on mild steel in near-neutral solutions", Brit. Corr. J., Vol 12, nº 2, pg 108 (1977).
- 261.- SCULLY, J. C. and MORAN, P. J. - "Influence of strain on the environmental hydrogen-assisted cracking of a high-strength steel in sodium chloride solution", Corrosion NACE, Vol 44, pg 176 (1988).
- 262.- ROYUELA A. J. J., "Corrosión Bajo Tensión a velocidad de deformación lenta" VIII Congreso Nacional de Química -Ciencia y Tecnología de los materiales metálicos-, Org. ANQUE, Madrid, Marzo 1989.
- 263.- ISECKE, B. - "Long term behaviour of materials in a prestressed concrete bridge", Corrosion of reinforcement in concrete (Ed. by C. L. Page, K. W. J. Treadaway and P. B. Bamforth), pg 142, New York (1990).

- 264.- HERBSLEB, G. ; PFEIFFER, B. and PÖPPERLING, R., - "Evaluation of potential ranges for susceptibility to SCC by electrochemical measurements, constant strain rate and constant load stress corrosion cracking experiments", Werkst. und Korros., Vol 30, pg 1 (1979).
- 265.- CHRISTMAN, T. K. - "Relationships between pitting, stress, and stress corrosion cracking of line pipe steels", Corrosion NACE, Vol 46, nº 6, pg 450 (1990).
- 266.- CIESLAK, W. R. - "The role of crevice corrosion in the stress corrosion cracking of Fe-29Ni-17Co", Corrosion NACE, Vol 44, nº 8, pg 517 (1988).
- 267.- GOÑI, S. and ANDRADE, C. -"Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chloride", Cemen. and Concre. Research, Vol. 20, Nº 14, pg 525, Julio (1990).
- 268.- HACHANI, L.; CARPIO, J.; FIAUD, C.; RAHARINAIVO, A. and TRIKI, E. -"Steel corrosion in concretes deteriorated by chloride and sulphates: Electrochemical study using impedance spectrometry and stepping down the current method", Cemen. and Concre. Research, Vol 22, pg 56 (1992)
- 269.- ALONSO, C; PROCTER, R.P.M.; ANDRADE, C. and SAENZ DE SANTA MARIA, M., "Susceptibility to stress corrosion cracking of a prestressing steel in NaHCO<sub>3</sub> solution", Corr. Scie., Vol 34, nº 6, pg 961 (1993).
- 270.- NUNES, J.; CARR, F.L. and LARSON, F.R., "Macrofractographic Techniques, in Techniques of Metals Research", Vol 2 (I), (Ed. by Willey, New York), pg 379 (1968).
- 271.- GALVELE, J.R., "Nuevas tendencias: Corrosión y protección metálicas. Pasividad", Vol 1, (Ed. por S. FELIU y C. ANDRADE) pg 62 (1991).
- 272.- WALTER, L. G., "Influencia de la temperatura y el grado de humectación de los poros en la durabilidad de las estructuras de hormigón armado", Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid (1992).
- 273.- LANCHÁ, A. M. -"Influencia del trefilado en la corrosión bajo tensión de aceros eutectoides", Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid (1987).
- 274.- WILDE, B. E. -"Mechanism of cracking of high strength martensitic stainless steels in sodium chloride solutions", Corrosion NACE, Vol 27, nº 8, pg 326 (1971).

- 275.- ORIANI, R. A., "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen embrittlement of iron base alloys" (Ed. by R.W. STAEHLE et. al.) Houston, Texas, NACE, pg 351 (1977).
- 276.- BECK, R.; KAUSS, R. and OBERST, M. - "Transpassive dissolution of iron to ferrate (VI) in concentrated alkalis hydroxide solutions", Electroche. Acta, Vol 30, n° 2, pg 173 (1985).
- 277.- ARVIA, A. J.; VALENTINI, C. R.; MOINA, C. A. and VILCHE, J. R. - "The electrochemical behaviour of iron in stagnant and stirred potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 0 - 75 °C temperature range", Corr. Scien., Vol 25, pg 985 (1985).
- 278.- BURSTEIN, G. T. and DAVIES, D. H. - "The electrochemical behaviour of scratched iron surface in aqueous solutions", J. Electroche. Soc., Vol 128, n° 1, pg 33 (1981).
- 279.- WIECKOWSKI, A. and GHALI, E. - "The behaviour of iron electrode in CO<sub>2</sub> saturated neutral electrolyte -I. Electrochemical study", Electroche. Acta, Vol 28, n° 11, pg 1619 (1983).
- 280.- TORIBIO, J.; LANCHI, A. y ELICES, M. - "Influencia del límite elástico en la susceptibilidad a la fragilización por hidrógeno de aceros de pretensado", Rev. Hormigón y Acero, n° 176, pg 123, 3° trimestre (1990).
- 281.- GRAY, H. R. and TROIANO, A. R. - "How hydrogen affects maraging steel", Metal Progress, Vol 85, n° 4, pg 75 (1964).
- 282.- ISECKE, B. - "Hydrogen assisted cracking of prestressing steel", International Symposium: Corrosion and Protection of steel in concrete, Buenos Aires (INTI, BAM, GTZ ), (1990).